なにわ・大阪文化遺産学叢書12

金属製品の保存処理

―― 本山コレクションを対象に ――

考古遺跡の分析学的研究

―― ^{14}C年代測定，粒度分析，堆積物X線像，安定同位体比 ――

関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センター

なにわ・大阪文化遺産学叢書 No.12

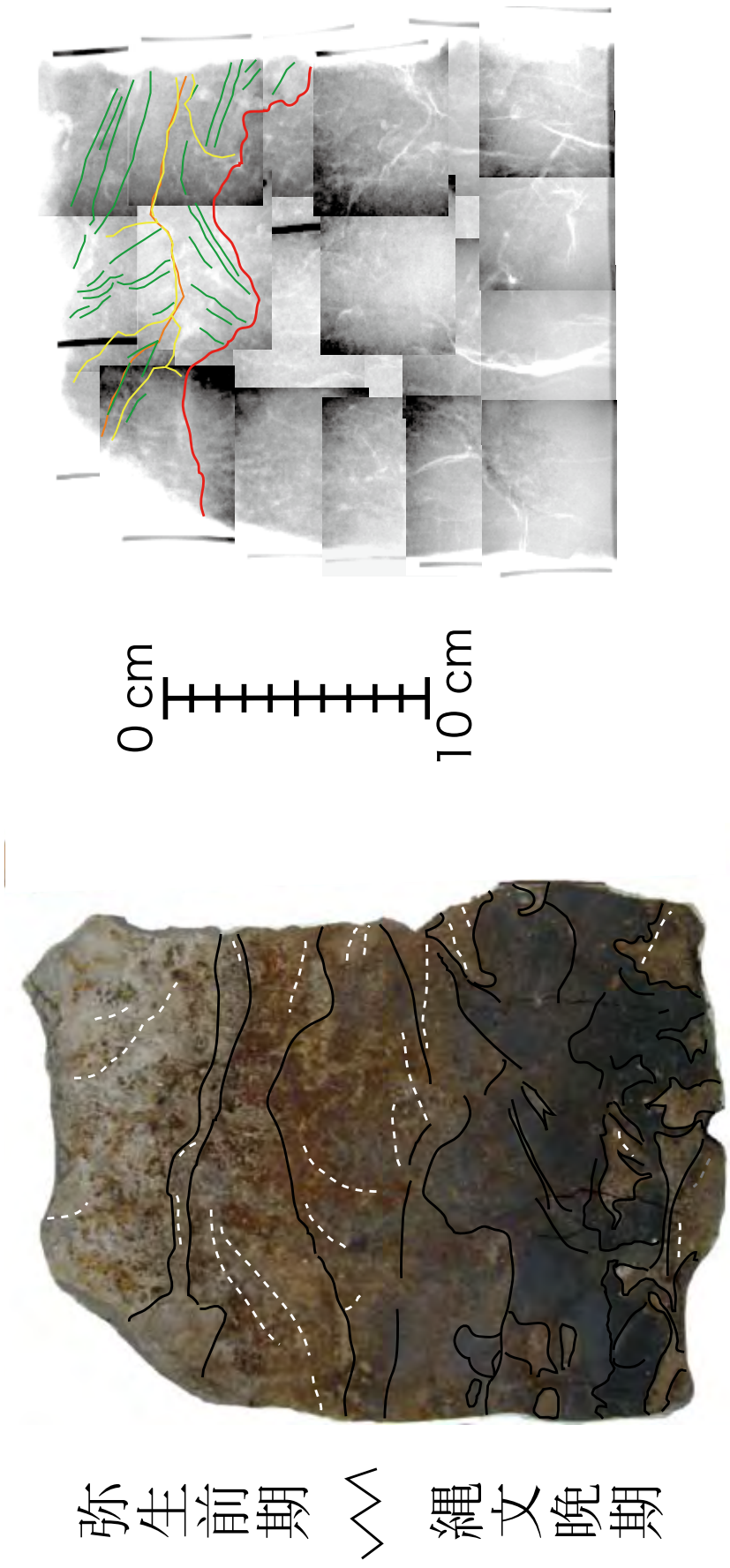
金属製品の保存処理

―― 本山コレクションを対象に ――

考古遺跡の分析学的研究

―― ^{14}C年代測定，粒度分析，堆積物X線像，安定同位体比 ――

関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センター

池内遺跡 2007 年 2 月ピットの試料採取露頭と層位区分

弥生前期

縄文晩期

巻頭図版３のブロック＜４＞下部の可視光画像とＸ線画像

序　文

関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センターは，保存分析作業室を設置し，金属製文化財の保存処理を行なうための機器，粒度分析器や同位体質量分析器を装備しています。そこで，生活文化遺産研究プロジェクトが中心となって，保存処理作業，分析学的研究を行なってまいりました。

文化遺産に関わる研究に自然科学的手法が広く用いられています。自然科学的研究は，文化財の材質を探り，製作技術を解明するために，そして，文化財を保存し継承するためにも欠かせない研究分野であるといえます。また，文化遺産をとりまく環境や年代などを明らかにするためにも自然科学的研究は大きな役割を担っております。当センターでは，人文科学的研究のみならず，自然科学的研究を取り入れて文化遺産の研究・保存に努めてまいりました。

今回，これらの成果をまとめ，なにわ・大阪文化遺産学叢書の 1 冊として発行することとなりました。本書は 2 部構成となっており，第 1 部を保存処理，第 2 部を分析学的研究といたしました。

保存処理では，関西大学博物館のご協力を得て，本山コレクションの中の鉄製品を中心とした金属製品を資料とさせていただきました。関西大学博物館には厚くお礼申し上げます。

関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センター長　髙橋隆博

例言

1．本書は関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センター内に設置されている保存処理分析作業室の調査・研究成果である。保存処理に関するものを第１部，分析に関するものを第２部とした。

2．本書の編集は米田文孝（生活文化遺産研究プロジェクト P.L）を中心に千葉太朗（同 R.A.），影山陽子（同 R.A.）が行なった。第１部については，米田および川本耕三・尼子奈美枝・伊藤健司（研究協力員）指導の下，執筆は千葉が行なった。第２部については，木庭元晴の指導の下，４編の報告をまとめた。

3．巻頭図版１～４，巻末の図版のスティール写真および X 線写真は千葉が撮影した。

4．保存処理作業において，松浦暢昌氏（関西大学大学院生）の協力を得た。

5．第一部の実測は千葉・松浦が行ない，トレース・復元図の作成は千葉が行なった。

6．本書を作成するにあたり，下記の個人・機関のご助言およびご協力を得た。記して謝意を表する。（五十音順　敬称略）

小倉徹也　小田木治太郎　貝柄徹　岸本一宏　佐藤亜聖　佐藤ふみ　白澤武蔵　初村武寛
平田洋司　藤原郁代　前野真慶　山川均　(財) 大阪府文化財センター　(財) 大阪市文化財協会　関西大学博物館　関西大学文学部考古学研究室　(財) 元興寺文化財研究所
ジャスコインタナショナル株式会社　天理大学附属天理参考館　大和郡山市教育委員会

目 次

第１部　金属製品の保存処理－本山コレクションを対象に－

第２部　考古遺跡の分析学的研究－ ^{14}C 年代測定, 粒度分析, 堆積物Ｘ線像, 安定同位体比－

図 版 目 次

挿 図 目 次

表 目 次

第１部　金属製品の保存処理－本山コレクションを対象に－

第２部　考古遺跡の分析学的研究

第１部
金属製品の保存処理
――本山コレクションを対象に――

Ⅰ　資料について

関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センターには金属製品の保存処理を行なうための機器が設置されている。生活文化遺産研究プロジェクトでは，関西大学博物館のご協力により，同博物館所蔵本山コレクション鉄製品の保存処理を行なう機会を得た。

1　本山コレクション

本山コレクションとは，大阪毎日新聞社社長本山彦一（1853 ～ 1932）が収集した国内外の資料と後に譲り受けた神田孝平収集資料の総称であり，現在関西大学博物館に所蔵されている。これらの資料は，考古資料，歴史資料，美術品など多岐に渡っている。

本山彦一は, 1853（嘉永 6）年, 現在の熊本市東子飼町に生まれた [1)]。1867（慶応 3）年，藩校時習館に入学したが，遡ること 4 年前の 1863（文久 3）年に父が病死し窮乏の中にあったため，思うように学問に没頭できなかった。そのような状況にもかかわらず，本山は母の手伝いなどをしながらも寸陰を惜しんで学問に励んでいた。しかし, 1870（明治 3）年に時習館が藩政改革により廃校となった。そこで，本山は新たな学問の場を求め東京遊学を決意する。ただ，自分が出た後の生計を憂慮し迷っていたが，母が後押ししてくれたこともあり，1871（明治 4）年に上京する運びとなった。そして，翌年，箕作秋坪の三叉学舎に入り，英学を学んだ。そこで卓抜した英語力が福沢諭吉に認められ，その門に自由に出入することを許された。その後, 兵庫県庁勧業課長・学務課長, 時事新報に勤めたが, 1886（明治 19）年に藤田伝三郎に認められ, 大阪藤田組に入り, 支配人となった。そこで, 鉄道事業や児島湾開墾事業などに尽力した。その傍ら，大阪毎日新聞相談役として大阪毎日新聞の再建にも着手している。そして，1903（明治 36）年に大阪毎日新聞社第 5 代社長に就任した。

本山は新聞を大衆の読み物として販売網を拡大し，大阪毎日新聞を発展させ，新聞界に大きな業績を残しただけでなく，学術面でも幅広い分野で大きく貢献している。例えば，日本環海の海流調査，伊吹山の気象観測所建設，そして，観測所視察の際に新種の蛍を発見するなどである。そのなかでも本山が最も関心を寄せていたのが考古学であった。考古学への関心の萌芽はエドワード・S・モースの大森貝塚調査であった。このことについて，1920（大正 9）年中の手記に

「明治十年，米人モールス氏ガ，地質学教師トシテ東京大学ニ聘セラレ，横浜ニ上陸，汽車ニテ東京ニ入ル途中，大森邊ニテ，石器時代ノ遺跡アルヲ認メ，其翌日実地ニ就イテ発掘シタルニ，果タシテ貝塚アリ。土器石器モ発見シ，當時ノ新聞紙ニ揚ゲラル。余ハソンナコトガ，ドウシテ解ルモノカト，実ハ嘲リ居タル程ナリ。然レドモ余ハ其頃ヨリコレニ関スル趣味ヲ覚ユルニ至レリ。其後其発掘品ハ上野博物館ニ陳列セラレルヲ実

見シタリ。」

とある[2]。この大森貝塚の出土品の出陳に際し，明治天皇も天覧されている。この天覧に供することを思いつき,上申したのが神田孝平（当時文部小輔）であった。そして,1912（大正元）年には，宮崎県・西都原古墳群の発掘調査の視察をしており，この視察で考古学への関心がより高まったようである。このとき，濱田耕作や柴田常恵など，当時の新進の学者と顔を合わせていることも本山の考古趣味に大きな影響を与えたことだろう。

本山は大阪毎日新聞社社長に就任する頃には考古学界最大のパトロンとして，多くの発掘調査を後援していた。また，先の西都原古墳群発掘調査の視察以降，自身でも本山発掘隊（大毎考古隊）を組織し発掘調査を行なうようになった。本山の手がけた発掘調査の中で，大阪府・河内国府遺跡，山口県・長府鋳銭司跡，佐賀県・備前古陶窯跡の調査は，三大発掘として有名であり，考古学会に大きな成果をもたらしている。

その中でも，特に国府遺跡発掘調査は学会のみならず，新聞界にも大きな影響を与えている[3]。国府遺跡は，明治20年代（1889年，明治22年）には，山崎直方により石器時代の遺跡としてその存在が知られていた。発掘調査の発端は，郷土史家により収集された石器で，この石器を実見した濱田耕作が旧石器である可能性を見出したことによる。しかし，当時は旧石器時代の存在に否定的であったため，日本における旧石器時代の存在を確認することを目的に発掘調査が行なわれることとなった。このように，濱田耕作によって先鞭がつけられた河内国府遺跡発掘であるが，本山発掘隊による調査は，1917（大正6）年8月・10月，1918（大正7）年4月，1919（大正8）年4月・11月の5回行なわれており，発掘の経過が随時新聞紙上で報じられていた。この報道は，考古学が世間に近づけられるきっかけとなり，現在の考古学ブームや連日の文化財報道の先駆けであったともいえる。また，発掘調査は，京都大学の調査なども含めると1972（大正10）年まで計9回行なわれた。これらの調査で，縄文時代，弥生時代を中心とする人骨や土器をはじめ，奈良時代へ至るまでの遺物が多数出土した。特に縄文時代の玦状耳飾は，頭蓋骨に伴って出土したことにより，その装着方法が明らかになったことは考古学史上の大発見であったといっても過言ではない。結局，大正年間の調査では，主たる目的であった旧石器の存在は確認できなかったが，その後，関西大学博物館学芸員の山口卓也氏が同大学文学部の学生当時に，本山コレクション河内国府遺跡出土石器の資料整理を行なったところ，旧石器が含まれていることが判明した[4]。すなわち，大正年間の調査で,すでに国府遺跡が旧石器時代に遡ることが明らかにされていたということである。

図1　河内国府遺跡の碑

そして，第 2 次大戦後には，大阪市立大学の研究グループや大阪府教育委員会，藤井寺市教育委員会によって，断続的に発掘調査が実施され，結果的に旧石器時代の遺構，遺物が多数確認され，国府遺跡における旧石器の存在が実証されるに至っている。河内国府遺跡は 1974（昭和 49）年に国指定史跡に指定され，さらに 1977（昭和 52）年には追加指定されている。現在, この史跡公園には, 本山揮毫による「国府遺跡之碑」が建っている（写真 1)。また，関西大学博物館所蔵河内国府遺跡出土品のうち，玦状耳飾 5 点，銅鏃 5 点，爪形文土器，丸玉，高杯，籠形土器，勾玉各 1 点が 1935（昭和 10）年には重要美術品等認定物件として指定され，1964（昭和 39）年には重要文化財に格上げ指定されている。

そのほか，本山の考古学への貢献のひとつとして，大森貝塚，是川遺跡（青森県）に記念碑を建設していることも挙げられる。例えば, 大森貝塚の場合, 発掘調査後 50 余年経って遺跡が荒廃していくのを目の当たりにした本山は，これが湮滅するのを恐れ，1928（昭和 3)年に記念碑建設を大山柏公爵, 有坂鉊蔵氏, 杉山寿栄男氏に委託した。翌年の 1929(昭和 4）年 11 月 3 日には除幕式が行なわれ，記念碑が建立された。大森貝塚，是川遺跡の碑には本山が揮毫した文字が刻まれている。これらの建碑により遺跡が消滅の危機を免れたということは，考古学史にも残る出来事であるいえよう。

そして，本山は 1930（昭和 5）年に明治政府の高官・神田孝平（1830 ～ 1898）の旧蔵品である神田コレクションを譲り受けた。神田孝平は 1830（天保元）年，美濃国不破郡岩手（現在の岐阜県不破郡垂井町）の生まれである [5)]。1854（安政元）年に長崎に遊学した時に福沢諭吉と出逢った。その後も神田，福沢は交友を続け，明治文化，社会経済，教育などへ多大な貢献をなしている。神田は趣味として考古学に造詣が深く，また，収集家としても有名であった。1884（明治 17）年には自らの収集資料を中心とした，英文による考古図譜『Notes on Ancient Stone Implement of Japan』を刊行し，1886（明治 19）年には図を除いた邦文版『日本大古石器考』を刊行している。英文版図譜には, 石版図 24 図，271 点を掲載し，各資料に石鏃，石剣などの名称をつけ，形式，特徴，材質などの解説を加えている。これは，わが国では初めての英文による考古資料の解説であり，高く評価されている。1887（明治 20）年には，坪井正五郎らによって 1884（明治 17）年に設立された「東京人類学会」の初代会長に就任し，1893（明治 26）年までの 6 年間会長を勤め上げた。さらに，神田は,「東京人類学会報告（後の人類学雑誌)」に自らが収集した資料について，39 編の論文や解説文を発表しており，考古趣味の域を超えた高い学識を披露している。神田から本山へと，どのような経緯を経てコレクションが受け継がれたかは不明であるが, 考古学, 福沢諭吉との交流などの共通点が二人を引き合わせたことであろう。神田コレクションが加わった本山コレクションは, 富民協会農業博物館の竣工（1932（昭和 7）年）後，同館 3 階の一部に設けられた「本山考古室」にて陳列され，公開された。また，神田コレクションを譲り受けた 1930（昭和 5）年の秋，本山たっての希望で，京都大学考古学研究室の濱田耕作を通して末永雅雄先生に資料の整理が依頼された。このと

き，後に考古学会をリードした小林行雄が末永先生の助手として，図面作成や遺物の整理を手伝っている。しかし，資料整理中の 1932（昭和 7）年に本山は逝去された。そして，1933（昭和 8）年，本山の一周忌に合わせて，本山コレクションを纏めた『本山考古室図録』が刊行された。続いて，1934（昭和 9）年に『本山考古室目録』が，1935（昭和 10）年には図録，目録を併せた『本山考古室要録』が刊行された。

これらの本山コレクションは本山の死去後も農業博物館に保管，展示されていた。しかし，第 2 次大戦が始まり，農業博物館の屋上に陸軍の高射砲が据えられ，考古室も事務所として使われたので，末永先生は重要資料を地下の倉庫に移管した。その甲斐あって多くの資料は戦火を免れた。戦後すぐに，とある機関からコレクション買取の依頼などもあったが，二世本山彦一氏の「父が貴方（末永先生）を信頼して整理を依頼した資料であるから貴方の意見で処理してくだされば結構です」という言葉により，末永先生がご尽力され，関西大学に移管される運びとなった。戦火を免れた資料も，関西大学博物館に移管されるまでに，二世本山彦一氏の逝去によって管理者を失い，散逸してしまったものもあるが，このような経緯で，現在，本山コレクションが関西大学博物館に所蔵されている。

2　資料の選定

保存処理を行なうに当り，関西大学博物館所蔵本山コレクションの中から資料の選定を行なった。保存処理は金属の種類によって若干方法が異なる部分がある。当センターに設置されている保存処理に関わる機器類は，金属製品の中でも主に鉄製品の保存処理に適しているため，資料としては鉄製品を優先的に選出することにした。

以上のことをふまえ，選定に当っては下記の点に留意した。

①　主に鉄製品とする。特に処理が必要であると思われるものは優先する。
②　当センターでは実際の遺物での保存処理作業は初の試みであるため，脆弱な遺物は極力避ける。
③　機器類の容量および設定上，一度に作業できる量，資料の大きさが制限される。そのため，資料は機器に対応しうるものとする。
④　当センターで行なう脱塩処理が高温高圧脱酸素水法であるため脆弱な有機質が付着したものはなるべく避ける。
⑤　①・②・③・④の条件に合わないものでも，処理条件を変えることで処理可能であるものも含めることとする。

⑤について，例えば，高温高圧脱酸素水法による脱塩が困難な資料をアルカリ水溶液法などで行なうというものである。当初はこのような脱塩の方法を違えて，その効果などを

比較検討することも考えていたが，実際に作業を行なっているなかで，時間的な問題により断念した。これは今後の課題としておきたい。

また，資料選定に当って，関西大学博物館学芸員山口卓也氏立会いの下，千葉が同博物館で作成された所蔵資料リストと本山考古室要録を対応させながら，現在展示・保管されている資料の状態を確認し，後日，川本・尼子・千葉で①～⑤の条件を留意し，資料を選定した。以上のことを踏まえ，選定した資料を表 1 に示す。

本山考古室要録では，資料を「石器時代」,「古墳時代遺物其他」,「参考資料」に分類し，分類ごとに資料番号が付けられている。さらに，これらの分類のなかで，農業博物館で陳列されていた棚，函ごとにまとめられており，それぞれの資料に名称，出土地などが記載されている。今回選定した資料は一部を除いてすべて「古墳時代遺物其他」に分類されるものである。1 グループのみ本山考古室要録の記載が確認できなかった資料があった (番号なしとした資料群)。ただし，ほとんどが破片であるため，資料選定の段階では本山考古番号が確定している資料に接合する可能性も考えられたため，保存処理対象資料とした。また，表の資料名，出土地，備考は「本山考古室要録」の記載をそのまま掲載した。

本山コレクションを含む博物館所蔵資料は，これまでに博物館関係者，関西大学文学部考古学研究室の諸先輩方によって整理され，その一部が『関西大学考古学図鑑』,『博物館資料図録』に紹介されている。今回保存処理を行なった資料は，これらには掲載されていない資料である。また，収蔵庫の新設や移動などによって，本山コレクション受け入れ当時から，現在までに資料の保管状況も変化しているようである。現在は天六キャンパスに一部保管されている資料もあるが，多くは，当センターの収蔵庫に保管されている。さらに一部は博物館にて展示公開されている。本山コレクションを含む博物館所蔵資料は，当センター建設にともなった収蔵庫の移動の際に，当博物館学芸員や補助員によって，再整理が進められている。

註

1) 本山コレクションおよび本山彦一については故本山社長伝記編纂委員会編 1937『松陰本山彦一翁』大阪毎日新聞社，毎日新聞 130 年史刊行委員会 2002「考古学の揺りかご「本山発掘隊」」『「毎日」の 3 世紀－新聞が見つめた激流 130 年』上巻　毎日新聞社，角田芳昭 1984「関西大学考古学等資料とその恩人たち」『関西大学考古学等資料室紀要』第 1 号　関西大学考古学等資料室，などを参照した
2) 故本山社長伝記編纂委員会編 1937『松陰本山彦一翁』大阪毎日新聞社より抜粋
3) 国府遺跡については角田芳昭 1981「本山彦一翁と考古学－その 2 －」『阡陵』No.3 関西大学考古学等資料室，　藤井寺市教育委員会 1998『国府遺跡　藤井寺文化財報告第 18 集』などを参照した
4) 山口卓也 1981「河内国府遺跡の旧石器」『阡陵』No.4　関西大学考古学等資料室
5) 神田孝平については角田芳昭 1984「関西大学考古学等資料とその恩人たち」『関西大学考古学等資料室紀要』第 1 号　関西大学考古学等資料室，などを参照した

表 1　本山コレクションから選定した資料

本山考古番号	資料名	個数	確認した員数	出土地	備考	現状写真
164	小刀子	3 個	5 点	不詳	1 は刃長さ 3 寸 4 分他の 2 個は 2 寸 5 分	
167	刀身及槍頭袋部	各 1 個	1 点	不詳		
168	鉄鏃	4 個	4 点	丹波国氷上郡小川村之内岩屋村古墳	何れも平根式にして内 1 個には管玉鏽著茎に木質が残存	
169	金鐶臼玉鉄製尾錠等	1 括	2 点	同上	金鐶鏽著 永澤小兵衛氏寄贈	
170	挂甲札	1 括	12 点 (未処理)	備前国岡山市津島福居古墳とうにす	小札 4 枚鏽著ずものあるも他不明　革綴糸威の痕跡あり，腰札残欠を見る	
185	鉄覆輪，雲珠状具器	2 個	2 点	周防国防府郡松崎天神後山古墳		
327	帯鉤其他金具	1 括	14 点	朝鮮慶尚北道慶州古墳	表面を金銅にて包み渦文を表す	
332	馬具及鉄器残欠	1 括	16 点	同上		
番号なし	鉄片	1 括	7 点	不詳		

Ⅱ　脱塩実験報告

発掘調査により金属製品が出土することがある。その出土した金属製品は錆びて本来の形状をとどめていないことも多く，出土後さらに腐食が進行し，崩壊してしまう恐れがある。また，博物館などに収蔵されている資料には発掘後長い年月を経ている資料も多く，そのような資料は腐食の原因を内在したまま現在に至っている。本山コレクションもその一例である。このような資料は，保管環境を調節することで，見た目には腐食がとまっているようにみえるが，少しの環境変化で腐食が再発し，いつ崩壊への道をたどるかもわからない。このような文化財を後世に永く遺し伝えていくために，そして多くの人びとが広く活用できるようにするためにはその原因を取り除き，崩壊するのを阻止しなければならない。

では，金属はなぜ錆びるのか。その原因は何なのか。そして，その原因を取り除くためにはどうすればよいのか。鉄製品の場合を中心に述べていきたいと思う。

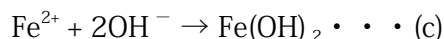
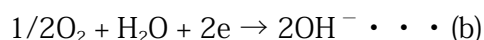
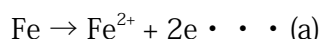
1　鉄とサビと脱塩

（1）　鉄とサビ

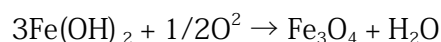
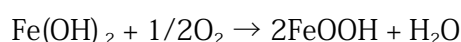
金属製品は我われの生活に欠かせないものである[1]。しかし，金属はそのまま自然界に存在しているわけではなく，ほとんどが鉱石の状態で存在している。鉄も例外ではない。我われが目にし，使用しているいわゆる「鉄」とは，鉄鉱石（酸化鉄）を高温で還元したものである。すなわち，鉄の元になる鉄鉱石を高温で還元するということは，もともと化学的に安定しているものを無理やり不安定な状態にしているということである。そのため「鉄」は安定な状態に戻ろうとして，空気中の酸素や水分と反応する。その結果として「サビ」が発生する。その仕組みをあらわすと

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$・・・(a)

$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$・・・(b)

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$・・・(c)

となる。(a) は鉄から電子が溶出する，すなわち鉄が酸化していることを表している。(b) は酸素と水分と (a) で余った電子が反応し水酸化物イオンができることを表している。(c) は，(a) と (b) が隣り合って起こる反応であるため，お互いが反応することによって副次的に 2 価の鉄の水酸化物（水酸化第一鉄）ができることを表している。さらに，$Fe(OH)_2$ が酸化される，つまり，

$Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2FeOOH + H_2O$

$3Fe(OH)_2 + 1/2O^2 \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O$

という形で，オキシ水酸化鉄類（α -, β -, γ -FeOOH など）などが生成される。これがサ

ビの構成要素である。表２に示したように一口にサビといっても様ざまである。これらのサビはその資料の埋蔵環境や，現在おかれている環境に左右される。すべてが資料に対して悪影響をおよぼすのではなく，Fe_3O_4（磁鉄鉱）のように，保護層を形成することで資料を保護する役割を果たすものもある。

また，金属の腐食は，水と酸素と金属の化学反応によって引き起こされるため，化学反応が起こりやすい金属ほど，腐食しやすいということになる。化学反応の起こりやすさは金属のイオン化傾向によって左右される。主な金属のイオン化傾向は以下の通りである。

亜鉛＞鉄（Ⅱ）＞錫＞鉛＞鉄（Ⅲ）＞（水素）＞銅＞水銀＞銀＞金

イオン化傾向が大きいほどイオンになりやすく，化学反応が起こりやすい。つまり，イオン化傾向が大きいほど腐食しやすい。従って，鉄は金や銅と比べるとイオン化傾向が大きいので，腐食しやすいということになる。

腐食は鉄と酸素，水分との化学反応によって起こるが，その腐食を促進させる因子の関与によって進行する。このような腐食促進因子として塩化物イオン（Cl^-）と硫酸イオン（SO_4^{2-}）に代表されるような陰イオンが知られている。これらは (a) ～ (c) の式でみられるような電子の移動を容易にすることで腐食の進行を促進させる。塩化物イオンは銅・青銅製品にも大きな影響を及ぼす。銅・青銅製品も，鉄の場合と同様，様ざまな種類のサビが生成するが，塩化物イオンによるサビは腐食を進行させ，資料を崩壊へと導く[2)]。これは，塩化物イオンとの反応で生成された塩化第一銅（CuCl）が水や酸素と反応することで，塩基性塩化銅（$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$）とともに塩酸を生成し，この塩酸が新たに金属部分と反応しさらに塩化第一銅を生成する，というサイクルが循環して腐食を進行させる。このような塩化物イオンによって引き起こされる腐食は「ブロンズ病」と呼ばれている。

表２　鉄のサビ（沢田 1997 より）

化合物	化学式	鉱物名	特徴
オキシ水酸化鉄	α-FeOOH	針鉄鉱	茶褐色～黄褐色の粘土状柱状の軟らかいさび
オキシ水酸化鉄	β-FeOOH	赤金鉱	赤褐色の塊状結晶をなし塩化物イオンにもとづく孔食性のさび
オキシ水酸化鉄	γ-FeOOH	鱗繊鉱	茶褐色～黄褐色の粘土状柱状の軟らかいさび
酸化鉄水和物	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	褐鉄鉱	褐色で土と一体となった非結晶性のさび
四三酸化鉄	Fe_3O_4	磁鉄鉱	黒色微細な粒状結晶をなし，地金を保護する。
酸化第二鉄	Fe_2O_3	赤鉄鉱	赤色を呈する微細な結晶
リン酸第一鉄	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	藍鉄鉱	青色の塊状，繊維状の結晶をなす
塩化鉄	$FeCl_2$	ローレンサイト（Lawrencite）	海中出土品に多くみられる
	$FeCl_2$	モリサイト（Molysite）	
塩化酸化鉄	FeOCl		海中出土品に多くみられる

また，これまで，リン酸第一鉄（$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$）は鉄表面に不活性の皮膜をつくり，腐食生成物としてはよいものとされていたが，近年，松井敏也氏らによる腐食と埋蔵環境因子との関係性の検討から，リン酸イオン（PO_4^{3-}）が出土鉄製品の腐食に影響を及ぼしていることが示唆されている[3)]。特に腐食の状態が悪い鉄製品の近傍にリン酸イオンが集積し，土壌中に比べ埋蔵鉄製品に存在する陰イオンは濃縮していることも明らかにされている。

以上のような陰イオンが腐食を促進させるが，埋蔵されていた土中の環境や，保管環境がこれらの因子の働きを活発にする。

（２）脱塩とは

以上みてきたように，鉄が錆びる原因として，空気中の酸素や水分，そして腐食を促進させる因子である陰イオンが挙げられる。そこで，腐食を食い止めるためには腐食促進因子を除去する必要がある。それが脱塩である。脱塩は，完璧に終了させることができれば保存処理の目的の半分以上果たせたといわれるほど，最も重要な工程のひとつである。脱塩にも様ざまな方法があり，金属の種類によっても異なる。ここでは鉄製品を中心に，脱塩の方法などを紹介する[4)]。

鉄製品の脱塩には，大きく分けると溶剤を使用しない乾式と溶剤を使用する湿式がある。さらに，湿式による脱塩は，溶剤に水を用いる水系と水以外を用いる非水系に分けられる。現在，国内では湿式による脱塩が一般的に行なわれている。さらに湿式法は，①資料を溶液に浸漬して腐食促進因子を資料内部から徐々に溶出させる方法，②積極的に資料内部の腐食促進因子を除去する方法に分けられる。

様ざまな方法がある脱塩であるが，当センターでは「高温高圧脱酸素水法」という方法を採用している。この方法は，湿式法の②の方法である。高温高圧脱酸素水法とは，インヒビター（腐食抑制剤）を添加した水溶液に金属製品を浸し，医療用の滅菌器（オートクレイブ）を脱塩用に改良した装置（図２：高圧蒸気脱塩処理装置 DSM-421K ／株式会社平山製作所）内で高温高圧をかける。高温高圧を維持することにより，水の粘度と表面張力が極度に低下し，脱酸素された熱水がサビの内部に浸入して可溶性の塩類を溶出させるという方法である[5)]。インヒビターの添加は，脱塩中に雰囲気を減圧状態にしても，資料が内包する酸素があり，脱塩中にもサビが発生する恐れがあるため，それを防ぐために行なう。そして，インヒビターは脱塩後も腐食を抑制する働きが持続する。インヒビターにはベン

図２　高圧蒸気脱塩処理装置

ゾトリアゾール（$C_6H_5N_3$；以下 BTA）とホウ砂（$Na_2B_4O_7$）の混合溶液が基本組成として知られている。高温高圧脱酸素水法は，他の脱塩方法と比べると，短時間で行なうことができ，有機溶剤を使用しないため，安全に脱塩が行なえる。さらに，高温水を使用するため，樹脂含浸を施した遺物に対しても脱塩を行なえる[6]などの利点がある。また，高温高圧脱酸素水法は塩化物イオンの抽出に効果的であり，特にβ-FeOOH がこの方法によって処理後に Fe_3O_4 へ構造変化することが示唆されている。この Fe_3O_4 は金属に対して保護層を形成するため，β-FeOOH を持つ資料には高温高圧脱酸素水法が適しているとされている[7]。ただし，この方法では，特別な装置が必要なため，どこでも誰でも容易に脱塩を行なえるというものではなく，さらに装置によって脱塩を行なえる資料の形状，数量に制限がかかり，脱塩中の状況が観察できないなどの問題点もある。この方法は，鉄製品のみならず，青銅製品やその他の金属製品に対しても効果的であるとされる。

ちなみに，青銅製品の脱塩には，腐食促進因子を除去する方法とその働きを抑える方法がある[8]。前者の方法は鉄製品の場合と同様でアルカリ溶液に浸漬する方法であるが，資料の色調が変化する恐れがあり，塩基性炭酸銅（$CuCO_3$・$Cu(OH)_2$／いわゆる緑青）などの資料を保護するよいサビを溶かす傾向があるといわれている。そのため，後者の方法がより広く行なわれている。それは BTA のアルコール溶液を減圧含浸させるという方法である。BTA は銅と安定な化合物を形成し，金属部分に皮膜を形成し保護する。高温高圧脱酸素水法はインヒビターとして BTA を使用することから，青銅製品に対しても効果的であることがわかる。

このほか湿式法の①の方法として，アルカリ水溶液による脱塩方法がある。そのひとつに「セスキカーボネート法」がある。これは炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）と炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）による PH10 前後のアルカリ水溶液，セスキカーボネートに資料を浸漬することで，資料内部に含まれる塩化物イオンを溶出するという方法である。この方法では，陰イオンの濃度が基準値以下になるまで液交換を繰り返す。このとき，イオンクロマトグラフィーとよばれる機器を用いて定期的に溶出された陰イオンの濃度を測定し，進行状況を確認する。このように，セスキカーボネート法やその他のアルカリ水溶液による脱塩方法は，受動的な方法であるため，脱塩終了までに長時間を要するという短所があるが，脱塩中の遺物が観察でき，特別な装置を必要としないので，溶剤があれば場所を選ばないという長所がある。

これら以外にも様ざまな方法があるが，脱塩の目的は金属製品に内在する腐食促進因子を除去することであり，どの方法が優れているというものではない。また，脱塩の方法は資料によっては向き不向きがあり，人や文化財に対する安全性や脱塩に要する時間，設備など今後解決していくべき問題も含んでいる。そこで，既存の方法が改良され，または新しい方法が開発されるなど，今後の更なる発展を目指し，日々研究されているのである。

2　脱塩実験

（1）目的

当センターでは，保存処理作業に用いる薬剤や導入する機器類の選択には，「人体に安全であり，環境に優しい」点を最優先にして，処理室のスペースや構造なども考慮したものが検討された。その結果，脱塩には高温高圧脱酸素水法を採用することとなった。

脱塩の方法によっては，資料の形状が変化したり，必要な情報が消失してしまったり，色調や質感が変化してしまったりする可能性もある。また，脱塩は保存処理作業中で最も重要な工程であり，最も時間を要する工程である。そこで，このような問題を解決する脱塩方法として，今津節生氏・肥塚隆保氏により，「高温高圧脱酸素水法」が提唱された[9)]。

高温高圧脱酸素水法では脱塩中の新たなサビを防止するためにインヒビターを添加するが，これまでの報告によって，インヒビターとして，BTA とホウ砂の混合溶液が有効であるとされている。BTA は金属錆との安定化皮膜の形成により，脱塩処理後も錆表面が安定化され，鉄以外の金属にも有効であると考えられており，特に青銅製品の脱塩には効果を発揮している。しかし，BTA の安全性については疑問視されている[10)]。まだ解明されているわけではないが，BTA がもつ C=N 構造が発ガン性を疑う余地があるようだ。

以上のことを含め，当センターで脱塩処理を行なうにあたり，これまでに知られているインヒビターのなかで，より安全で，より効果的なものを検証するため，さらに，色調や質感の変化について検証するために，3 回の脱塩実験を行なった。

（2）第 1 回脱塩実験

実験

第 1 回脱塩実験は，これまでに知られている数種のインヒビターを用意し，最も効果的なものを検証するために行なった。試料には鉄粉圧縮体を使用した。鉄粉圧縮体の作成は（財）元興寺文化財研究所で行なった。鉄粉圧縮体は，まず，鉄粉 15g を量り取り，圧縮成型機にて圧力 220kgf/cm^2 下で 5 分間圧縮をかけ作成した。作成後，再計量し，その重量を記録した。圧縮体のサイズは径約 20㎜である。試料は計 30 個作成し，再計量した結果が表 4 の処理前重量である。（試料番号は任意に設定した。第 2 回，第 3 回実験についても同じ）

続いて，関西大学なにわ･大阪文化遺産学研究センター保存分析作業室にてインヒビターを添加した水溶液を作成した。インヒビターの種類は表 3 に示した，a:セスキカーボネート (Na_2CO_3：$NaHCO_3$ ＝ 1：1)，b：BTA，c：BTA とホウ砂，d：ホウ砂，e：安息香酸ナトリウム（$C_7H_5NaO_2$）である。また，各水溶液の濃度は表 3 に示した通りである。水溶液の量を 100ml とし，インヒビター a ～ e について各 6 個ずつ用意した。そのうち，各水溶液 3 個には NaCl を加えた。枝番の 1 ～ 3 はインヒビターのみ，4 ～ 6 は NaCl を添加

表 3　インヒビターと水溶液の濃度

	セスキカーボネート	BTA	ホウ砂	安息香酸 Na
a	0.5%	―	―	―
b	―	0.2%	0.1%	―
c	―	0.2%	―	0.1%
d	―	―	0.3%	―
e	―	―	―	0.3%

※セスキカーボネート：Na_2CO_3（105.99）：NaH CO_3（84.01）＝ 1：1（mol 比）とする。
※溶媒はイオン交換水を使用（以下の実験，実際の処理作業についても同じ）

したものである。それぞれ 1 個ずつ鉄粉圧縮体を入れ，脱塩を行なった。脱塩の条件は 121℃，2kg/cm^2，60 分とした。脱塩終了後，試料を取り出し，乾燥器で強制的に乾燥させた。乾燥の条件は 100℃，3 時間とした。乾燥後，室温まで放冷し，重量を計測した。そして，処理前と処理後の重量増加率を求めた。その結果は以下表 3 の通りで，重量増加率をグラフに表したものが図 5 である。

結果

グラフを見ても明らかなように，BTA0.2％＋ホウ砂 0.1％溶液，ホウ砂 0.3％溶液に浸漬させた試料の重量増加率が低かった。このことから，ホウ砂 0.3％は，標準的な組成である BTA0.2％＋ホウ砂 0.1％と比較すると，防錆効果が同等以上であるということが明らかとなった。また，脱塩終了後の試料の状態であるが，多い少ないはあるものの，各試料でサビが観察できた。セスキカーボネート，BTA，BTA ＋ホウ砂の試料では表面全体的に茶褐色のサビがみられた。ホウ砂のみの水溶液に浸漬した試料はほとんどサビがみられなかった（図 3)。安息香酸ナトリウム溶液に浸漬させた試料は，表面に縞状に黒色のサビが発生していた（図 4)。サビの発生の仕方が試料によって異なっていたことやサビの種類についてまでは今回の実験では検討できなかった。今後の課題としたい。

図 3　ホウ砂 0.3%水溶液

図 4　安息香酸 Na0.3%水溶液

先述のように，BTA の毒性について，発がん性をはじめ，公害を引き起こす可能性も含めた有害性など，多くの議論がある。そこで，実験結果と作業の安全性を考慮して，当センターでは，ホウ砂のみをインヒビターとして採用することとした。

表４　第１回脱塩実験・各試料の重量と重量増加率

試料番号	処理前重量 [g]	処理後重量 [g]	後ー前 [g]	後 / 前ー 1 [%]
a-1	15.0242	15.0919	0.0677	0.4506
a-2	15.0141	15.0796	0.0655	0.4363
a-3	15.0149	15.0803	0.0654	0.4356
a-4	15.0068	15.1238	0.1170	0.7796
a-5	15.0027	15.1275	0.1248	0.8319
a-6	15.0201	15.1399	0.1198	0.7976
b-1	15.0040	15.0168	0.0128	0.0853
b-2	15.0066	15.0179	0.0113	0.0753
b-3	15.0099	15.0212	0.0113	0.0753
b-4	15.0050	15.1137	0.1087	0.7244
b-5	14.9960	15.1042	0.1082	0.7215
b-6	15.0170	15.1147	0.0977	0.6506
c-1	15.0135	15.0481	0.0346	0.2305
c-2	15.0088	15.0427	0.0339	0.2259
c-3	15.0063	15.0548	0.0485	0.3232
c-4	15.0172	15.1395	0.1223	0.8144
c-5	15.0076	15.1303	0.1227	0.8176
c-6	14.9890	15.1095	0.1205	0.8039
d-1	15.0149	15.0213	0.0064	0.0426
d-2	15.0023	15.0103	0.0080	0.0533
d-3	15.0175	15.0250	0.0075	0.0499
d-4	15.0399	15.1318	0.0919	0.6110
d-5	15.0219	15.1140	0.0921	0.6131
d-6	15.0040	15.0892	0.0852	0.5678
e-1	15.0038	15.0627	0.0589	0.3926
e-2	15.0130	15.0760	0.0630	0.4196
e-3	14.9980	15.0660	0.0680	0.4534
e-4	15.0145	15.1153	0.1008	0.6714
e-5	15.0133	15.1288	0.1155	0.7693
e-6	15.0010	15.1190	0.1180	0.7866

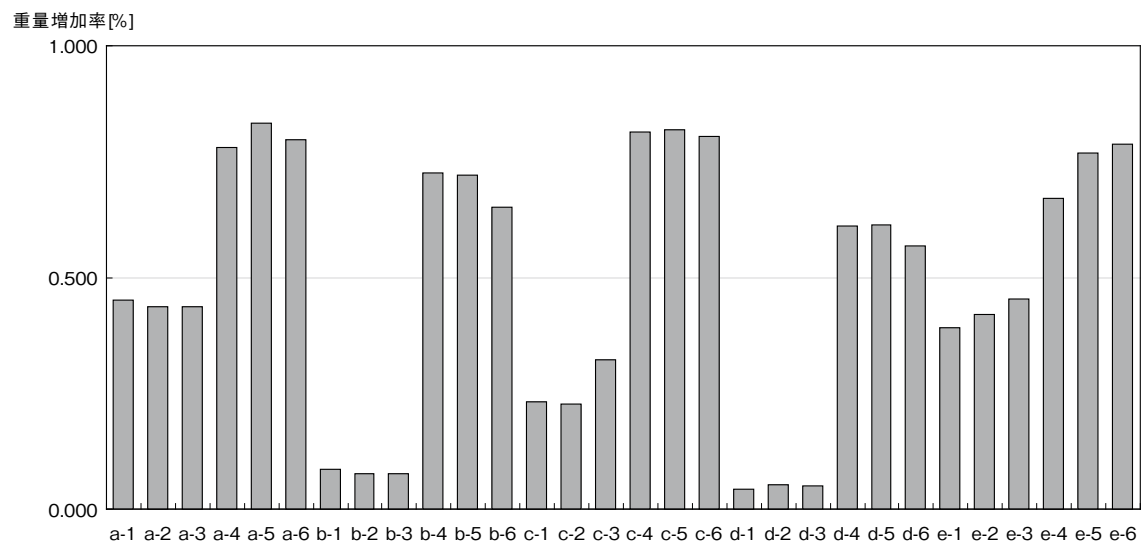



図 5　第 1 回脱塩実験・重量増加率

（3）第 2 回脱塩実験

実験

第 1 回脱塩実験の結果を受け，インヒビターとしてホウ砂を採用した場合，その濃度を何％に設定するかを決定するため，および脱塩による試料の色調の変化を確認するために第 2 回脱塩実験を行なった。これは，保存処理では色調が変化しないことも重要視されているためである。試料は第 1 回目と同様にして作成した鉄粉圧縮体および舟釘を使用した。舟釘は鉄粉圧縮体同様，（財）元興寺文化財研究所にご提供いただいた。試料の重量は表 6 に示した通りである。

インヒビターは表 5 に示したものを用意した。鉄粉圧縮体ではホウ砂の濃度を変え，舟釘では a：純水のみ, b：セスキカーボネート 0.5％水溶液, c：BTA0.2％＋ホウ砂 0.1％水溶液, d：ホウ砂 0.3％水溶液，e：ホウ砂 1.0％水溶液を用意した。また，鉄粉圧縮体では，0.5％，1.0％水溶液では NaCl0.5％添加したもの（枝番 3 ～ 5）を用意し，舟釘ではすべてにおいて NaCl0.5％添加したもの（枝番 2），しないもの（枝番 1）を用意した。

表 5　各試料とインヒビター

①鉄粉圧縮体

インヒビター	純水	NaCl0.5%添加
ホウ砂　0.3%（A）	―	3
ホウ砂　0.5%（B）	2	3
ホウ砂　1.0%（C）	2	3

②舟釘

	純水	NaCl0.5%添加
a　なし（純水）	1	1
b　セスキ 0.5%	1	1
c　BTA0.2%＋ホウ砂 0.1%	1	1
d　ホウ砂 0.3%	1	1
e　ホウ砂 1.0%	1	1

舟釘は実際に保存処理を行なう試料の状況に近い，つまり出土遺物と同様に自然発生的にサビが発生したものであるため，セスキカーボネート，BTA ＋ホウ砂をインヒビターとしたものについても実験を行なった。水溶液の量は 1 回目同様 100ml とした。

脱塩の条件，手順等は 1 回目と同様にした。脱塩終了後，試料を強制的に乾燥させ，再計量し，処理前と処理後の重量増加率を求めた。結果は表 6 の通りで，重量増加率をグラフに表したものが図 6 である。

結果

鉄粉圧縮体では，重量増加率もホウ砂 0.3％～ 1.0％まで大きな差が無く，この範囲は許容範囲と認められる。

また，舟釘では，脱塩前後の試料の重量増加率はマイナスを示した。鉄粉圧縮体のように錆びていない試料では，脱塩中の新たなサビにより重量が増加する。対し

表 6　第 2 回脱塩実験・各試料の重量と重要増加率

試料番号	処理前重量 [g]	処理後重量 [g]	後－前 [g]	後 / 前－ 1 [%]
A-1	14.9981	15.0651	0.0670	0.4467
A-2	15.0124	15.0939	0.0815	0.5429
A-3	15.0600	15.1423	0.0823	0.5465
B-1	15.0115	15.0123	0.0008	0.0053
B-2	14.9953	14.9949	-0.0004	-0.0027
B-3	15.0041	15.0825	0.0784	0.5225
B-4	15.0000	15.0701	0.0701	0.4673
B-5	15.0010	15.0767	0.0757	0.5046
C-1	14.9873	14.9915	0.0042	0.0280
C-2	15.0074	15.0165	0.0091	0.0606
C-3	14.9943	15.0617	0.0674	0.4495
C-4	15.0100	15.0805	0.0705	0.4697
C-5	15.0128	15.0827	0.0699	0.4656
a-1	8.2215	8.1667	-0.0548	-0.6665
a-2	8.5296	8.4781	-0.0515	-0.6038
b-1	7.2912	7.2630	-0.0282	-0.3868
b-2	10.0312	10.0103	-0.0209	-0.2083
c-1	11.7976	11.7778	-0.0198	-0.1678
c-2	6.2671	6.2309	-0.0362	-0.5776
d-1	4.6287	4.6128	-0.0159	-0.3435
d-2	14.5196	14.4986	-0.0210	-0.1446
e-1	10.8869	10.8584	-0.0285	-0.2618
e-2	7.9342	7.9115	-0.0227	-0.2861

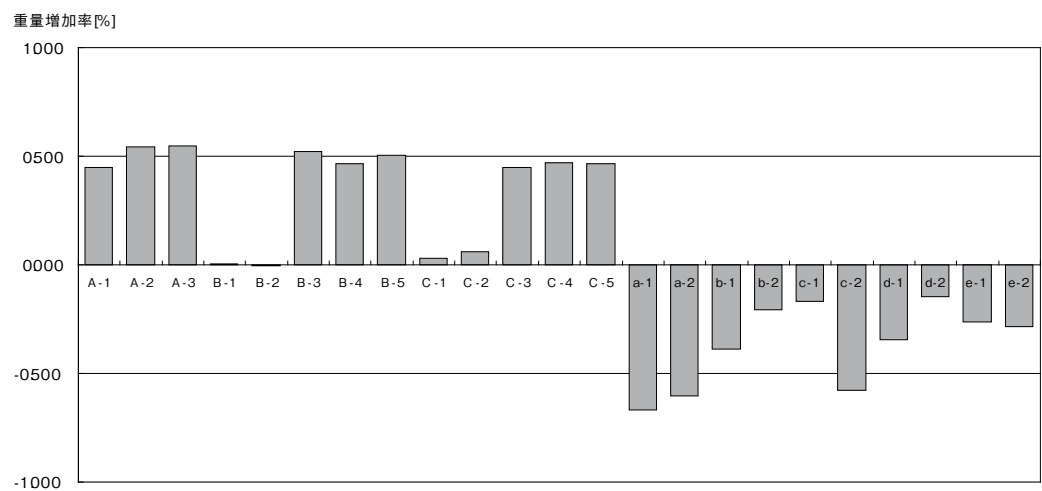



図6　第2回脱塩実験・重量増加率

て,舟釘のように錆びている試料は,新たなサビが既存のサビの下層に生成することによって押し上げられるので，錆びて脆弱になっていた部分が剥落してしまうのである。そのため重量が減少する。従って重量増加率が大きい，つまり重量減少率が小さいほど防錆効果が大きいということになる。このことをふまえグラフをみると,舟釘の場合もホウ砂0.3%，1.0%は，標準的な組成であるBTA0.2%＋ホウ砂0.1%と同等以上の防錆効果が得られることが明らかとなった。ホウ砂に着目すると,鉄粉圧縮体での結果同様,重量増加率は0.3%～1.0%まで大きな差が無く，この範囲を許容範囲と認められる。また，すべてのインヒビターにおいて，実験の前後で試料の色調や質感および形態に変化がないことが確認できた。

以上，鉄粉圧縮体および舟釘での結果を考慮してホウ砂1.0%をインヒビターとして採用することとした。

（4）第3回脱塩実験

実験

第2回脱塩実験の結果，ホウ砂1.0%をインヒビターとすることとしたが，実際の出土鉄製品について，高温高圧脱酸素水法により脱塩効果が得られるか，さらに脱塩による色調や質感および形態の変化がおこるかどうかを検証するため,第3回脱塩実験を行なった。試料は関西大学考古学研究室より提供していただいた同研究室所蔵楯塚古墳出土鉄鏃片を使用した。

まず，実験前に写真撮影，X線撮影を行ない，重量を計測した。計測の結果は表7の通りである。

水溶液の量は試料重量の10倍とした。ただし，容器として100mlのビーカーを使用したため，A-12・A-13・B-5は，試料が水溶液に完全に浸かっていなかったので，液量を試

表 7　第 3 回脱塩実験・各試料の重量と重要増加率

試料番号	インヒビター重量 [g]	処理前重量 [g]	処理後重量 [g]	後ー前 [g]	後 / 前ー 1 [%]
A-1	68.89	6.8975	6.8385	-0.0590	-0.0086
A-2	61.00	6.0966	6.0410	-0.0556	-0.0091
A-3	60.79	6.0725	5.9982	-0.0743	-0.0122
A-4	64.11	6.3944	6.3089	-0.0855	-0.0134
A-5	57.36	5.7385	5.6147	-0.1238	-0.0216
A-6	47.71	4.7647	4.6969	-0.0678	-0.0142
A-7	38.30	3.8051	3.7530	-0.0521	-0.0137
A-8	23.40	2.3412	2.2998	-0.0414	-0.0177
A-9	37.70	3.7708	3.7247	-0.0461	-0.0122
A-10	30.52	3.0514	3.0219	-0.0295	-0.0097
A-11	35.94	3.5249	3.4864	-0.0385	-0.0109
A-12	26.52	1.3225	1.3039	-0.0186	-0.0141
A-13	20.59	1.0249	1.0100	-0.0149	-0.0145
A-14	82.87	8.2700	8.1677	-0.1023	-0.0124
A-15	62.88	6.2741	6.2273	-0.0468	-0.0075
A-16	47.53	4.7528	4.6977	-0.0551	-0.0116
A-17	23.22	2.3232	2.3045	-0.0187	-0.0080
A-18	36.33	1.8183	1.7889	-0.0294	-0.0162

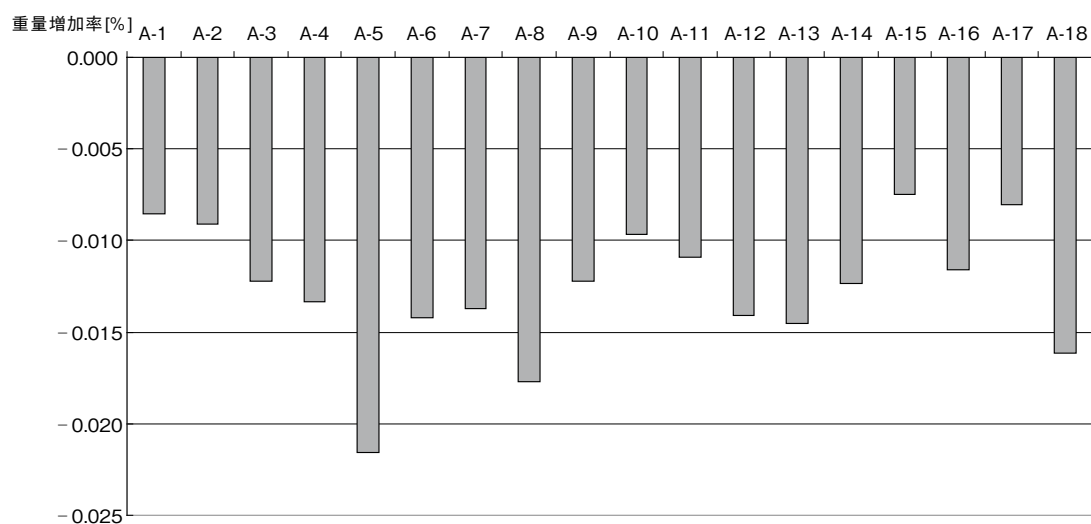



図 7　第 3 回脱塩実験・重量増加率

料重量の 20 倍とした。脱塩は前回までと同様に行い，乾燥は 60℃で 1 時間行なった。さらに，真空乾燥を 5.5 時間行なった。これは機器の設計上，最大時間の設定が 5.5 時間までであったためである。そして，再計量した結果が以下の通りで，重量増加率をグラフに表したのが図 7 である。

結果

実験後，試料を任意に選び（A-1，A-5，B-1），その水溶液を採取し，川本氏が（財）元興寺文化財研究所に持ち帰り，イオンクロマトグラフィーを行なった。その結果が図 8 ～ 10 である。すべての試料で，塩化物イオン，リン酸イオン，硫酸イオンが溶出されている状況がみられる。

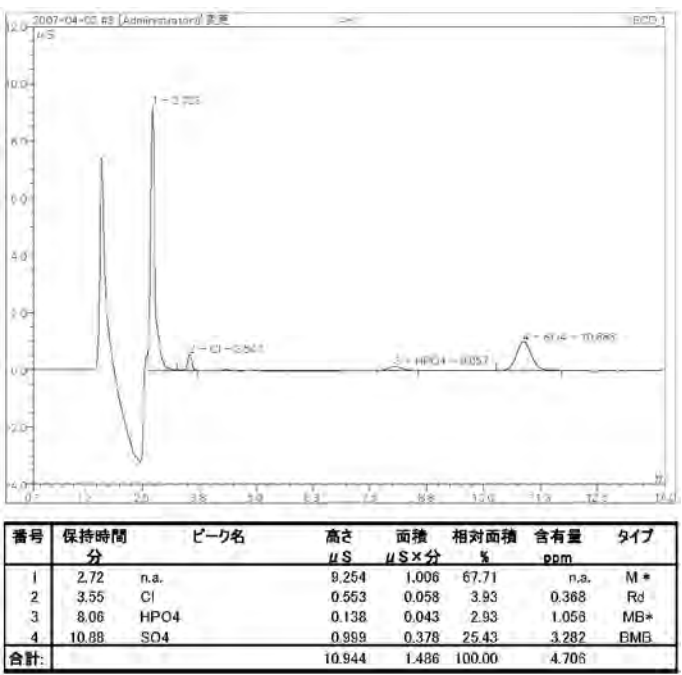
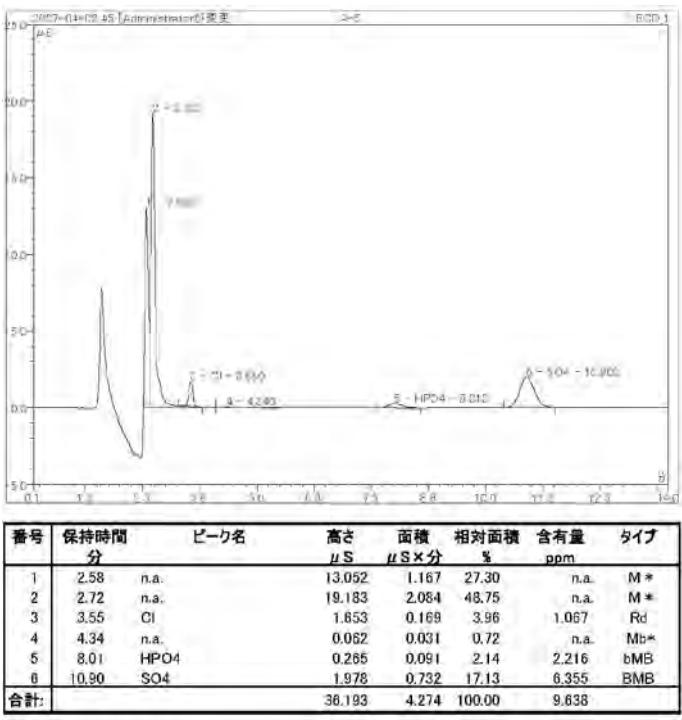
また，色調や質感および形態の変化は，どの試料にもみられなかった。重量の減少は，脱塩実験前のクリーニングを行なわなかったため，表面に付着した土などの不要なものが除去された分の重量も含まれているが，それを差し引いても，重量増加率が－ 0.0216 %～－ 0.0075 % とほとんど変化が無く，脱塩中のサビの発生はほとんど無かったものとみられる。これは第 2 回実験の舟釘と比較しても良好な結果であると判断できる。

番号	保持時間 分	ピーク名	高さ μS	面積 μS×分	相対面積 %	含有量 ppm	タイプ
1	2.72	n.a.	9.254	1.006	67.71	n.a.	M＊
2	3.55	Cl	0.553	0.058	3.93	0.368	Rd
3	8.06	HPO4	0.138	0.043	2.93	1.056	MB＊
4	10.88	SO4	0.999	0.378	25.43	3.282	BMB
合計:			10.944	1.486	100.00	4.706	

図 8　A-1 の陰イオンの溶出量

番号	保持時間 分	ピーク名	高さ μS	面積 μS×分	相対面積 %	含有量 ppm	タイプ
1	2.58	n.a.	13.052	1.167	27.30	n.a.	M＊
2	2.72	n.a.	19.183	2.084	48.75	n.a.	M＊
3	3.55	Cl	1.653	0.169	3.96	1.067	Rd
4	4.34	n.a.	0.062	0.031	0.72	n.a.	Mb＊
5	8.01	HPO4	0.265	0.091	2.14	2.216	bMB
6	10.90	SO4	1.978	0.732	17.13	6.355	BMB
合計:			36.193	4.274	100.00	9.638	

図 9　A-5 の陰イオンの溶出量

以上のことから，実際の出土鉄製品についてもホウ砂 1.0%をインヒビターとしても問題がなく，効果的であることが明らかとなった。今後，実作業ではホウ砂 1.0%溶液を使

用することとする。

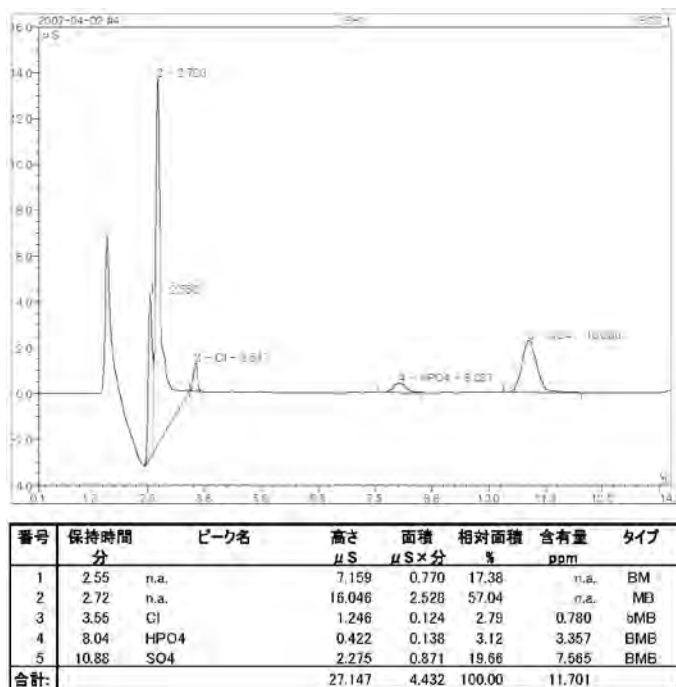
3　小結

以上，3回の脱塩実験を行なった。前述の今津氏・肥塚氏の報告により，高温高圧脱酸素水による脱塩効果の程は知られている。ただ，その中ではインヒビターとして，BTA0.2％＋ホウ砂0.1％水溶液が標準的組成とされていた。特に，BTAは青銅製品に対する防錆効果のほどは知られており，鉄製品に対しても腐食抑制効果，変色防止効果を示すとされている。しかし，今回行なった実験で，鉄製品に関して，ホウ砂のみでもBTA2.0％＋ホウ砂0.1％と同等以上の結果が導かれ，変色も起こらなかったことから，作業の安全性を考慮した場合，インヒビターとしてホウ砂のみでも十分効果的であることが明らかとなった。濃度については，ホウ砂0.3％から1.0％まで試料の色調に変化はなく，同様に，防錆効果についても0.3％から1.0％まで大きな変化がなく，この範囲を許容範囲と認めることができた。出土鉄製品を試料とした実験でも良好な結果が得られたことから，実際行なう脱塩処理にはホウ砂1.0％水溶液を使用することにした。

番号	保持時間 分	ピーク名	高さ μS	面積 μS×分	相対面積 %	含有量 ppm	タイプ
1	2.55	n.a.	7.159	0.770	17.38	n.a.	BM
2	2.72	n.a.	16.046	2.528	57.04	n.a.	MB
3	3.55	Cl	1.246	0.124	2.79	0.780	bMB
4	8.04	HPO4	0.422	0.138	3.12	3.357	BMB
5	10.88	SO4	2.275	0.871	19.66	7.565	BMB
合計:			27.147	4.432	100.00	11.701	

図10　B-5の陰イオンの溶出量

また，高温高圧脱酸素水による脱塩は，再処理にも適しているとされている。これは樹脂が含浸されている資料に対して，樹脂を除去せずにそのまま脱塩が行なえるということである。裏を返せば，有機質が付着した資料では，有機質の剥落を防ぐために樹脂でコーティングして脱塩を行なうのだが，その予防策が意味をなさなくなる可能性があるということである。今後，有機質が付着した資料を高温高圧脱酸素水法による脱塩に対応させていくための方策を検討していく必要がある。

腐食促進因子を除去することに主眼が置かれた脱塩方法は，鉄製品を対象としたものがほとんどである。銅・青銅製品については，一般的にBTA溶液を含浸させる方法が用いられている。高温高圧脱酸素水法は，銅・青銅製品，さらにはそのほかの金属製品にも適用可能である。この方法は，腐食促進因子を除去したうえで，インヒビターが金属に対して安定化皮膜を形成し，資料を保護する。つまり，鉄製品の脱塩と銅・青銅製品の脱塩の利点を兼ね備えた方法であるといえる。だたし，今回の実験では，鉄製品に対してインヒビターはホウ砂のみでも十分効果的であることが明らかとなったが，他の金属製品に対し

てBAT以外のインヒビターがどのような効果をもたらすかまでは検討できなかった。今後は銅・青銅製品やその他の金属製品について，高温高圧脱酸素水法の有効性とより効果的なインヒビターを検討していきたい。

註

1) 井上勝也 1994『錆をめぐる話題』裳華房，沢田正昭 1997『文化財保存科学ノート』近未来社，京都造形芸術大学編 2002『文化財のための保存科学入門』角川書店，大森信宏 2007「古墳出土金属製遺物の取り扱いと保存について」『古墳文化』Ⅱ　國學院大學古墳時代研究会などを参照した
2) 青木繁夫 1982「青銅製品の保存修復」『MUSEUM』No.381 東京，沢田正昭 1997『文化財保存科学ノート』近未来社，京都造形芸術大学編 2002『文化財のための保存科学入門』角川書店　などを参照した
3) 松井敏也・手塚均・及川規・鈴木孝行 2002「出土鉄製文化財の腐食に影響を及ぼす環境因子の解明」『東北芸術工科大学紀要』No.9　東北芸術工科大学
4) 沢田正昭 1997『文化財保存科学ノート』近未来社，京都造形芸術大学編 2002『文化財のための保存科学入門』角川書店などを参照した
5) 今津節生・肥塚隆保 1996「金属遺物の脱塩処理－高温高圧脱酸素水による脱塩効果の実例－」『保存科学研究集会　保存・修復をとりまく問題－出土金属－』奈良国立文化財研究所
6) 5) に同じ
7) 松井敏也・手塚均・及川規・松田泰典 2001「出土鉄製文化財の保存処理における腐食状態の解明」『東北芸術工科大学紀要』No.8　東北芸術工科大学
8) 2) に同じ
9) 今津節生・肥塚隆保 1994「高温高圧脱酸素水による金属遺物の脱塩と安定化」『日本文化財科学会第11回大会発表要旨集』日本文化財科学会
10) 沢田正昭 1997『文化財保存科学ノート』近未来社

Ⅲ　保存処理について

本山コレクションの鉄製品の中から選定した資料は 68 点であった。保存処理を行なうにあたり，技術的，機器的，時間的問題を考慮した結果，接合するものは 1 点として数えたところ，今回は 35 点の保存処理を行なうにとどまった。

1　方法と手順

保存処理作業は大まかに右のフローチャートのような工程で行なう。

それぞれの工程で，使用する道具や機器，溶剤，特に脱塩方法など研究機関や個人によって異なる部分が多い。当センターでは大部分の工程について（財）元興寺文化財研究所で行なわれている金属器保存処理作業の方法を参考にし，脱塩は実験結果をもとに作業を行なった。ここでは，保存処理作業の方法と手順などを紹介する。

①処理前調査
↓
②１次クリーニング
↓
③脱塩
↓
④樹脂含浸（1 回）
↓
⑤２次クリーニング
↓
⑥樹脂含浸（2 回）
↓
⑦コーティング（2 回）
↓
⑧接着・復元，整形
↓
⑨コーティング（1 回）
↓
⑩補彩
↓
⑪つや消し
↓
⑫処理後調査

①処理前調査

まず，処理を始めるにあたり，現状を記録するために，写真撮影を行う。そして，肉眼観察により，資料の状況，例えば資料に本来ともなっていた有機質の有無や腐食状況，欠損部の有無などを確認する。さらに，サビに覆われているために肉眼では観察しきれない資料の本来の形状や構造を把握するために，X 線撮影を行う。当センターでは X 線テレビジョン検査装置 FI − 30（島津製作所・写真 5）を設置している。この X 線撮影装置は透過した X 線がイメージ管で可視光線に変換され，画像強調装置を経てテレビモニターに表示される。この画像はデジタルデータとして保存することができる。資料をリアルタイムで観察でき，手元で支持台を操作できるため，必要な部分を十分に観察できる。ただし，若干解像度が低いことや装置の規格（X 線防護箱（W）1700mm ×（D）1000mm

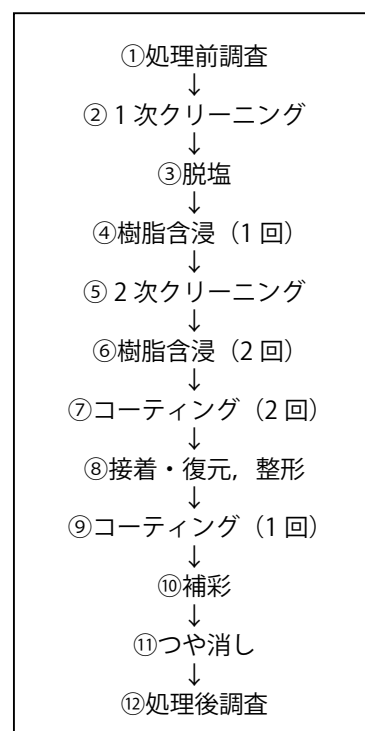



図 11　X 線撮影装置

×（H）1850mm）により撮影できる資料の大きさに制限がかかってしまうこと，撮影範囲が若干狭いため資料によっては分割して撮影しなければいけないなどの問題がある。また，X線撮影は，資料本来の形状や構造のみならず，例えば象嵌などのような肉眼観察のみでは得られないような情報が得られることもある。このほか，自然科学的な分析が行なわれることがある。この分析は非破壊が原則であり，資料の材質や劣化状態が調査される。

図 12　メスやニッパーなど

そして，肉眼観察やX線撮影によって得られた情報をもとに，処理作業計画を立てて，実際の作業に入っていく。

図 13　グラインダー

②・⑤クリーニング（サビ取り）

まずは資料に付着している土やサビなどの不要なものを物理的に除去するためにクリーニングを行なう。この作業では，メスやニッパー（図 12），場合によってはグラインダー（図 13），エアブラシ（図 14）などの道具を使用する。このとき，本来の形状や，必要な情報が損なわれないようにX線撮像を確認しながら慎重に作業を行なわなければならない。例えば，有機質が付着した資料などを，エアブラシを使用してクリーニングを行なう場合，有機質部分にアルミホイルなどでカバーしてクリーニングするとよい。また，資料がもともと破損していたり，処理中に破損した場合は，仮接合のためにシアノアクリレート系の接着剤（セメダイン 3000RS ／セメダイン(株)）を使用する。シアノアクリレート系の接着剤は，硬化剤と組み合わせて使用すると，瞬間的に接着することができる。そして，脱塩中に新たなサビが出たり，樹脂含浸によって余分な樹脂が付着したりするので，これらの作業後，もう一度クリーニングを行なう（⑤）。今回の保存処理作業では，当センターにおける保存処理が初の試みであるということも考慮し，慎重を期してクリーニングは必要最小限にとどめた。また，1 次クリーニング終了後，表面に付着した油脂分などの不純物を有機溶剤（キシレン：エタノール：酢酸エチル＝ 2：2：1 の混合液）にて除去した。

図 14　エアブラシ

③脱塩

資料表面のサビや土が除去できたら，脱塩を行ない，資料に内包されている腐食促進因子を除去する。脱塩方法については「Ⅱ　脱塩実験」を参照していただきたい。脱塩には水溶液を使用しているので，終了後は十分に資料を乾燥させる必要がある。これは脱塩終了後すぐに次の樹脂含浸に移るので，乾燥が不十分であると水分を内部に閉じ込めた状態になり，腐食を呼び起こす結果となるからである。また，脱塩中に資料を保護するために

図 15　減圧含浸装置

ポリエチレン製のネット（ダイオスクリーン PX24 ／ダイオ化成(株)）で養生した。ただし，高温高圧脱酸素水法では，高温になるため，脱塩終了後にネットがかなり縮んでいた。今回は資料に影響はなかったが，高温高圧脱酸素水法では資料の負担をより軽くするためには，十分余裕をもって養生する必要がある。もしくは，資料への安全性の高く，熱に強い保護材を検討する必要もある。

④・⑥樹脂含浸

次に，脱塩によって腐食促進因子を除去した後に，資料を酸素や水分と遮断し，サビが再発するのを防ぐため，そして資料の強化のために樹脂を含浸させる。樹脂含浸には樹脂含浸専用の装置（図 15：減圧含浸装置／大硝理化有限会社）を使用する。含浸タンク内に資料を入れ，減圧し，ほぼ真空になれば，一定時間その状態を維持する。その後，含浸タンクと下方にあるリザーブタンクとをつなぐパイプのコックを開放すると，樹脂がリザーブタンクから含浸タンクへ流入していく。このとき，資料内部も真空状態になっているので，樹脂の流入によって加圧され，樹脂が資料内部に浸透していく。当センターでは，樹脂にフッ素系アクリル樹脂（Ｖフロン１液マイルドクリヤー／大日本塗料株式会社とＬ -559 ／日東製油株式会社を１：１で混合したもの）を使用している。保存処理において広汎にアクリル樹脂が使用されている。しかし，アクリル樹脂には，表面に傷がつきやすい，吸湿するなど，金属器の保存処理にとって欠点となる要素もある。そこで，近年開発されたフッ素系アクリル樹脂は，溶剤にも可溶で透湿性も低いという特徴を持つことから，保存処理に利用されるようになった。溶剤に可溶であるというのは，再処理されることも想定したものである。樹脂含浸が終了したら，ソルベントナフサ（和光純薬工業株式会社）で余分な樹脂を拭き取り，十分に乾燥させる。

また，樹脂含浸は脱塩後に１回（④），2 次クリーニングを行なった後に２回（⑥）行なう。

⑦・⑨コーティング

⑥終了後，樹脂含浸で使用した樹脂を２倍希釈したものを，刷毛や筆を用いて，資料表面にコーティングする。これは，資料を外部の酸素や水分との接触を可能な限り断ち，資料を保護するためである。コーティングする際は，円を描くようにしながら樹脂を塗布し，表面が十分に乾いたのを確認してから裏面のコーティングを行なう。隙間があればそこにもしっかり樹脂を塗布する。この作業は樹脂含浸後に２回（⑦），次の接着，復元・整形後に１回（⑨）行なう。

図 16　エポキシ系接着剤

⑧接合，補填・復元，整形

シアノアクリレート系接着剤やエポキシ系接着剤（図 16：セメダインハイスーパー 5 分・30 分硬化タイプ／セメダイン (株)）を使用して，破損している資料を接合する。また，空隙部分やクラックなどサビを誘発するような部分はエポキシ樹脂にガラスマイクロバルーンを混ぜたものを用いて補填する。欠損部分は，場合によっては補填のときと同様のもので復元する。補填・復元部分は小型のグラインダーを用い，周囲と違和感の無いように整形する。この後，補彩するのでその絵具分だけ厚みがでることを考え，オリジナルな面に対して若干窪むように整形するとよい。

⑩補彩

整形後にコーティングを 1 回施した後, 水溶性アクリル絵具（アクリラ／ホルベイン社）で補填・復元部分が周囲と違和感がない程度に補彩する。アルカリ絵具は乾燥すると若干暗くなるので，そのことも考慮して彩色するようにするとよい。

⑪つや消し

樹脂による不自然なつやを抑えるためにつや消し剤（ヒットスプレー／株式会社カンペハピオ）を塗布する。このとき，あまり厚塗りしすぎないように注意する。また，噴霧による塗布が困難なものはつや消し剤を別容器に分け取り筆や刷毛を使用し塗布する。

⑫処理後調査

保存処理作業が終了したら，手順や方法，使用した溶剤や樹脂，道具などを記録する。また，処理中に得られた知見なども記録しておく。処理前同様，処理後にも写真撮影を行なう。以上のようなことを記録資料として残し，今後新しい処理方法が開発されたり，経年変化により再処理が必要になったときなどに活用する。また，保存処理終了後は保管・展示環境に留意し，経過観察を行なうことも大切である。

2　各資料について

先述した手順と方法に従い，実際に本山コレクションの保存処理を行なった。保存処理を行なうに当たり，処理番号は任意に設定した。まず，本山考古資料番号の纏りごとに 07001 ～ 07008 までの番号を与え，各群のなかで，1 点ずつ枝番をふった（破片などはまとめて番号をつけたものもある）。資料番号と写真図版との整合は表に示した通りである。保存処理を行なえた資料について，本山考古資料番号と保存処理番号の対応表を表 8 に示す。資料名は本山考古室要録をもとに，保存処理作業によって得られた知見をあわせて新たに付け直したものもある。

ここでは，保存処理を行なった各資料について，保存処理作業を行なうことによって得られた新知見，考古学的な視点を加味し，若干の紹介を行なう。

表 8　資料番号等対応表

本山考古番号	処理番号	資料名	図版番号
164	07001 － 1	刀子	図 17-2　図版 1-1，2-1
164	07001 － 2	刀子	図 17-3　図版 1-2，2-2
164	07001 － 3	刀子	図 17-4，5　図版 1-3，2-3
168	07002 － 1	鉄鏃（管玉付着）	図 20-1　図版 1-4，2-4
168	07002 － 2	鉄鏃	図 20-2　図版 1-5，2-5
168	07002 － 3	鉄鏃	図 20-3　図版 1-6，2-6
168	07002 － 4	鉄鏃	図 20-4　図版 1-7，2-7
169	07003 － 1	鉸具（耳鐶付着）	図 21-1　図版 3-1，4-1
169	07003 － 2	小鉤形帯留金具	図 21-2　図版 3-2，4-2
170	07004 － 1	挂甲小札	図 24-1　図版 3-3，4-3
170	07004 － 2	挂甲小札	図 24-2　図版 3-4，4-4
170	07004 － 3	挂甲小札	図 24-3　図版 3-5，4-5
170	07004 － 4	挂甲小札	図 24-4　図版 3-6，4-6
170	07004 － 5	挂甲小札	図 24-5　図版 3-7，4-7
170	07004 － 6	挂甲小札	図 24-6　図版 3-8，4-8
170	07004 － 7	挂甲小札	図 24-7　図版 3-9，4-9
170	07004 － 8	挂甲小札	図 24-8　図版 3-10，4-10
170	07004 － 9	挂甲小札	図 24-9　図版 3-11，4-11
170	07004 － 10	篠状小札	図 24-10　図版 5-1，6-1
170	07004 － 11	不明	図 24-11　図版 5-2，6-2
170	07004 － 12	不明	図版 5-3，6-3
327	07005 － 1	帯鉤	巻頭図版 1　図 32-1　図版 7-1，8-1
327	07005 － 2	帯鉤	巻頭図版 2　図 32-4　図版 9-1，10-1
327	07005 － 3	帯鉤	図 32-5　図版 9-2，10-2
327	07005 － 4	帯鉤	巻頭図版 2　図 32-6　図版 11-1，12-1
327	07005 － 5	帯鉤	巻頭図版 2　図 32-7　図版 11-2，12-2
327	07005 － 6	小鉤形帯留金具	図 32-3　図版 7-3，8-3
327	07005 － 7	帯鉤	図 32-2　図版 7-2，8-2
332	07006 － 1	鉢状辻金具	図 36-1　図版 5-4，6-4
332	07006 － 2	鉢状辻金具	図 36-2　図版 5-5，6-5
332	07006 － 3	雲珠	図 36-3　図版 5-6，6-6
なし	07007 － 1	刀子（刃部）	図 37-1　図版 5-7，6-7
なし	07007 － 2	刀子（茎部）	図 37-2　図版 5-8，6-8
なし	07007 － 3	刀子（茎部）	図 37-3　図版 5-9，6-9
167	07008	鉾もしくは石突	図 37-4　図版 5-10，6-10

07001（図 17）

本山考古室要録の記載によると，名称は小刀子とされ，個数は３個，出土地は不詳である。そして「一は刃長さ三寸四分他の二個は二寸五分何れも鹿角柄遺存」とされている。これらのうち２点については，実測図が掲載されている（図７－１)。

現状では破片を含め，５点確認できた。２点はほぼ完形，残り３点は，切先のみ，切先を欠いた身部から茎にかけて，茎部のみであった。切先と身部は接合した。

07001 － 1

茎が一部欠損するのみで，ほぼ完形であった。残存長 11.7㎝，身部長 10.2㎝，関部幅 1.5㎝，身厚 0.3㎝である。関は直角両関である。茎部には鹿角の付着が確認でき，把部は鹿角装であったと考えられる。また，切先に一部革とみられる有機質(図 17 －２のトーン部)が付着しており，革製の鞘に納められていた可能性が考えられる。この資料は本山考古室要録掲載の実測図（図７－１：下）のものと考えられる。実測図では柄が良好に残存しているが，現状では柄の大半は失われているとみられる。

07001 － 2

07001 － 1 同様，茎が欠損するのみで，ほぼ完形であった。残存長 9.3㎝，身部長 7.5㎝，関部幅 1.6㎝，身厚 0.3㎝である。関は直角両関である。身部が若干痩せており，研ぎ減りである可能性も考えられる。切先付近には木質が残存しており，木目は身部主軸に平行に走っている。また，身部中央付近から関部にかけて革とみられる有機質が付着している。これらのことから，木製鞘を革で被覆している可能性が考えられる。茎部には木質が残存し，背側には鹿角とみられる有機質が付着していた。このことから，木製柄の外面に鹿角装を施していた可能性がある。また，この資料は，有機質の付着状況から判断して，本山考古室要録掲載の実測図（図７－１：上）のものと考えられる。ただし，現状では，茎以

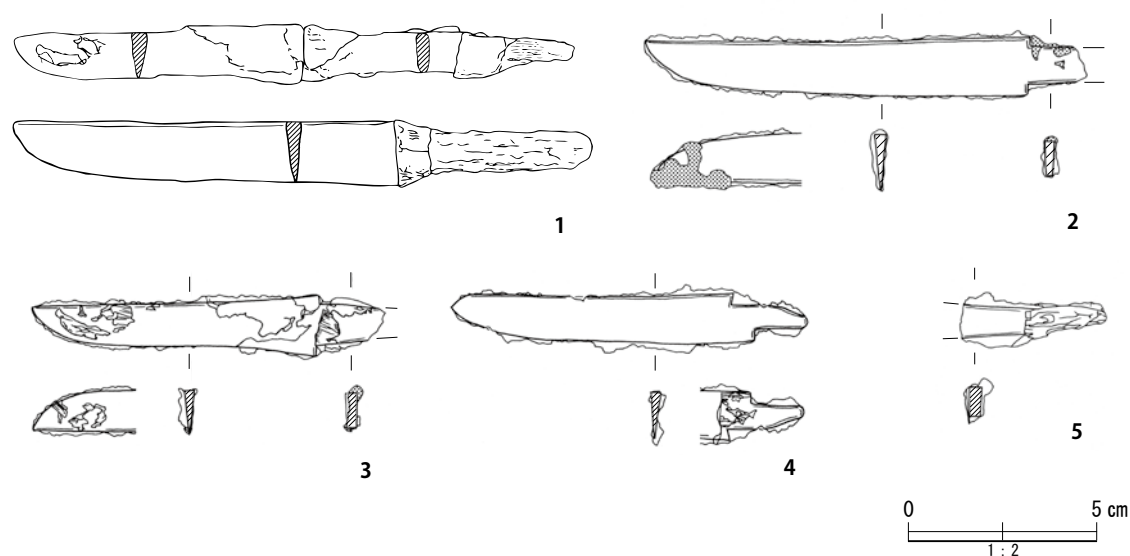



図 17　07001 実測図

下は欠損しているが，茎端付近は 07001 － 3 － 2（図 7 － 5）であるとみられる。

07001 － 3

切先の破片，切先を欠いた身部から茎にかけて，茎部のみのものをまとめて 07001 － 3 とした。処理前調査で前二者が接合することが確認できたのでこれらを 07001 － 3 － 1 とし，茎部のみを 07001 － 3 － 2 とした。

図 18　07001-3-1X 線撮像

図 19　07001-3-2X 線撮像

07001 － 3 － 1 は把を欠くが，ほぼ完形となった。全長 9.4㎝，身部長 8.0㎝，関部幅 1.3㎝，身厚 0.25㎝である。身部は背側が緩やかに反った造りになっている。関は直角両関であるが，背側と刃側で段差があることが X 線撮像（図 18）により確認できた。茎は茎端に向かって背側のほうが細くなっていき，茎端は丸くおさめられている。関部には木質が残存しており，背側関付近に主軸と直行するラインが確認でき，このラインは把縁であると考えられる。

07001 － 3 － 2 は茎部のみで，残存長 3.9㎝，茎部幅 0.7 ～ 0.9㎝，茎部厚 0.3㎝である。全体が鹿角に覆われており，鹿角装の把であると想定できる。茎端は一文字であることが X 線撮像（図 19）により確認できた。前述したように，この資料は本山考古室要録掲載の実測図（図 7 － 1：上）の茎端の部分であると考えられる。この資料と 07001 － 2 との間をつなぐ部分は今回確認できなかった。

07002（図 20）

本山考古室要録の記載によると，名称は鉄鏃とされ，個数は 4 個，出土地は丹波国氷上郡小川村之内岩屋村古墳とされている。そして「何れも平根式にして内一個には管玉が鏽著」との記載がある。この管玉が銹着した鉄鏃の写真が掲載されている。この資料は 4 点ともに台座に糸でくくりつけられた状態で関西大学博物館にて展示されていた。台座の裏側には，「168」「丹波国氷上郡小川村之内岩屋村古墳」と書かれていた。

07002 － 1

茎を欠損するのみで残存状況は良好であった。また，刃部には管玉が付着していたが，銹着ではなく，土による付着であった。そこで処理の際に管玉ははずした。

鏃身部は長三角形をなし，頸部を有する。鏃身部関は直角関である。頸部関は台形関である。平面形では頸部と茎部が段によって区切られるが，側面形では一直線になっている。断面形は，鏃身部では平造りで，頸部および茎部は方形である。茎部は 0.5㎝のみ残存し，側面に若干の有機質が付着しており，口巻の樹皮が確認できる。残存長は 10.4㎝，鏃身部長は 5.2㎝，鏃身部最大幅は 3.4㎝，頸部長は 4.6㎝，頸部関幅は 1.0㎝である。

07002 － 2

鏃身部先端を若干欠くが，逆刺がつき，頸部を有する。茎部も残存しており，そこに装着されていた矢柄が，錆化していたものの残存していた（図 20 － 2, トーン部）。木質，樹皮巻きなどは確認できなかった。頸部関は台形関である。平面形では頸部と茎部が段によって区切られるが，側面形では一直線になっている。断面形は，鏃身部では平造りで，頸部および茎部は方形である。残存長は 9.6㎝，鏃身部最大幅 2.3㎝，頸部長 4.5㎝，頸部関幅 0.9㎝である。

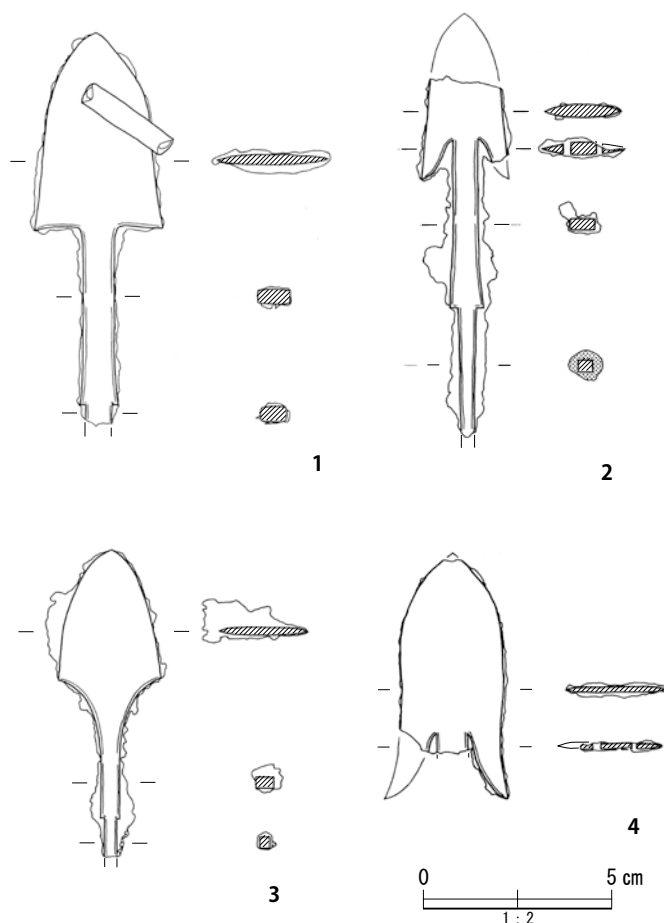



図 20　07002 実測図

07002 － 3

ふくらを有した三角形の鏃身部と，そこから緩やかに内湾しながら連なる頸部を有する。鏃身部関はナデ関であり，頸部関は直角関である。平面形では頸部と茎部が段になって区切られるが，側面形では一直線になっている。断面形は，鏃身部では平造りで，頸部および茎部は方形である。残存長は 8.1㎝，鏃身部長は 3.4㎝，鏃身部最大幅 2.7㎝，頸部長 3.7㎝，頸部幅 0.5㎝である。

07002 － 4

若干欠損しているが舌状の茎部をもち，逆刺がつく。鏃身部はふくらを有し，若干内湾しながら逆刺へと続く。鏃身部の断面形は平造りである。残存長は 6.3㎝，鏃身部最大幅は 2.2㎝である。表面のクリーニングを行なった際，身部には主軸にそって，根挟みによる木質の痕跡が確認できた。

07003（図 21）

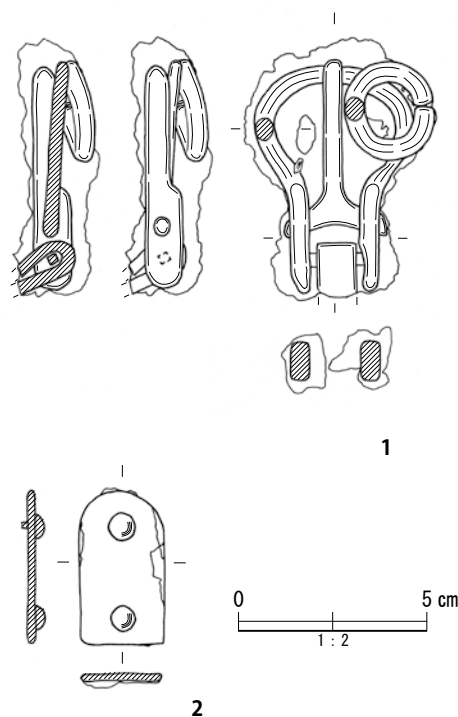
本山考古室要録の記載によると，名称は金鐶臼玉鉄製尾錠等とされ，個数は一括，出土地は同上，すなわち 168 番と同じく丹波国氷上郡小川村之内岩屋村古墳とされている。そして「金鐶鏽著　永澤小兵衛氏寄贈」との記載がある。実測図，写真等は掲載されていない。今回確認できた資料は 2 点であった。

07003－1

鉄製鉸具と耳鐶である。耳鐶は鉸具に銹着していたため，慎重を期して取り外さずに処理を行なった。

鉸具は全長 6.1cm，最大幅 4.2cm，輪金基部幅 1.4cm，輪金幅 3.2cm である。Ω字形の輪金にＹ字形の刺金がつく。基部には断面が方形の横棒を渡す。刺金および横棒は輪金に孔を穿ち，端部を通している。基部の横棒には幅 1.0㎝，厚さ 0.3㎝の鉄板が絡む。このことから，この資料は輪金と脚が別造りの鞍の可能性がある。また，輪金の内側には木質が付着していることが確認できた。

図 21　07003 実測図

耳鐶は芯材に銀を貼り付けている。また，銀が剥離した部分から芯材が露出しており，緑錆が浮いているため，芯材は銅合金であると判断する。断面は楕円形である。開口部端部は絞り込みに仕上げている。外径 2.6㎝，幅 0.5㎝，厚み 0.6㎝である。

07003－2

鉄地金銅張りの小鉤形革留金具である。主軸に沿って鋲が 2 個施されている。裏面全体に有機質が残存しているが，材質については不明である。鉄地の表面に青銅を巻き，さらに,その表面に金を張っている。全長は 4.0cm,最大幅 2.2cm である。また,鋲の径は 0.7㎝である。処理後，青銅部分が若干濃い色になった。今回の脱塩ではインヒビターにホウ砂のみであったので青銅製品に対する最適なインヒビターの検討を行う必要がある。

07004（図 24）

本山考古室要録の記載によると，名称は挂甲札とされ，個数は約 29 個，出土地は備前国岡山市津島福居古墳とうにすとされている。そして「小札四枚鏽著すものあるも他不明革綴糸威の痕跡あり，腰札残欠を見る」との記載がある。実測図，写真等は掲載されていない。確認し得た資料数は 25 点であった。そのうち 13 点についてはすでに保存処理が施されていた。今回は未保存処理分 12 点について処理を行なった。

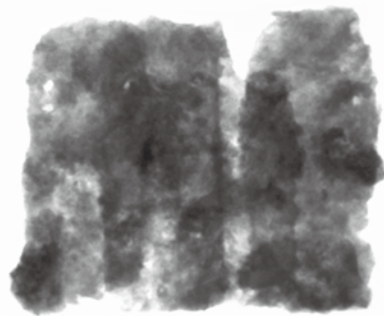



図 22　07004-1X 線撮像

07004 － 1

4 枚の小札が銹着している。1 枚の小札の全長は 5.2 ～ 5.3㎝，幅は 2.2 ～ 2.3㎝，厚みは 0.1㎝である。すべて，頭部は円形をなす。縅孔は 2 列 4 個である。X 線撮像（図 22）でも確認しづらいが，綴孔は 2 列 4 個，下搦・覆輪孔は 3 個であるとみられる。頭部には幅 1 ㎝ほどの革（図 24 － 1 のトーン部）が付着している。これは表裏に及んでいることから覆輪であったと考えられる。

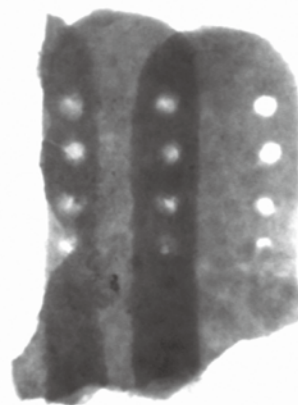



図 23　07004-2X 線撮像

07004 － 2

2 枚の小札と，さらに半分ほど欠損した小札が銹着している。これらは，下部が欠損している。残存長は 5.4㎝, 幅 2.3㎝, 厚み 0.2㎝である。頭部は円形をなす。縅孔は 2 列 4 個，綴孔が 2 列 4 個確認できる。欠損部付近でくの字に緩やかに湾曲している。これらのことから，腰札であると想定できる。

07004 － 3

残存長は 4.9㎝，幅 2.3㎝，厚み 0.1㎝である。頭部は円形をなす。縦断面は S 字状をなす。現状では，縅孔は右 2 個，左 1 個の計 3 個確認できる。欠損している部分にも縅孔が存在した可能性があり，2 列 4 個であったと考えられる。下部には綴孔が 2 列 4 個，下搦・覆輪孔が 3 個確認できる。

07004 － 4

全長は 5.7㎝, 幅は 2.2㎝, 厚みは 0.1㎝である。頭部は円形をなす。縦断面は S 字状をなす。縅孔は，2 列 4 個である。綴孔は，現状では右に 2 個，左に 1 個確認できる。2 個の縅孔はつながっているが，もともとつながっていたのか，経年変化によるものかは，現状では不明である。また，07004 － 3 と規格がそろっているため，下部左には縅孔がもう 2 個，最下部中央に 1 個あった可能性が考えられる。

07004 － 5

残存長は 4.4㎝，幅 2.2㎝，厚み 0.1㎝である。下半部が欠損する。頭部は円形をなす。縅孔は, 2 列 4 個確認できる。縦断面をみると, 先端がやや屈曲している。頭部の形状, 幅, 厚みなどから，07004 － 3 や 07004 － 4 と同規格であると考えられる。

07004 － 6

残存長は 3.7㎝，幅 2.4㎝，厚み 0.1㎝である。下半部が欠損する。頭部は円形をなす。縅孔は, 2 列 4 個確認できる。縦断面をみると, 先端がやや屈曲している。頭部の形状, 幅, 厚みなどから，07004 － 3 や 07004 － 4 と同規格であると考えられる。

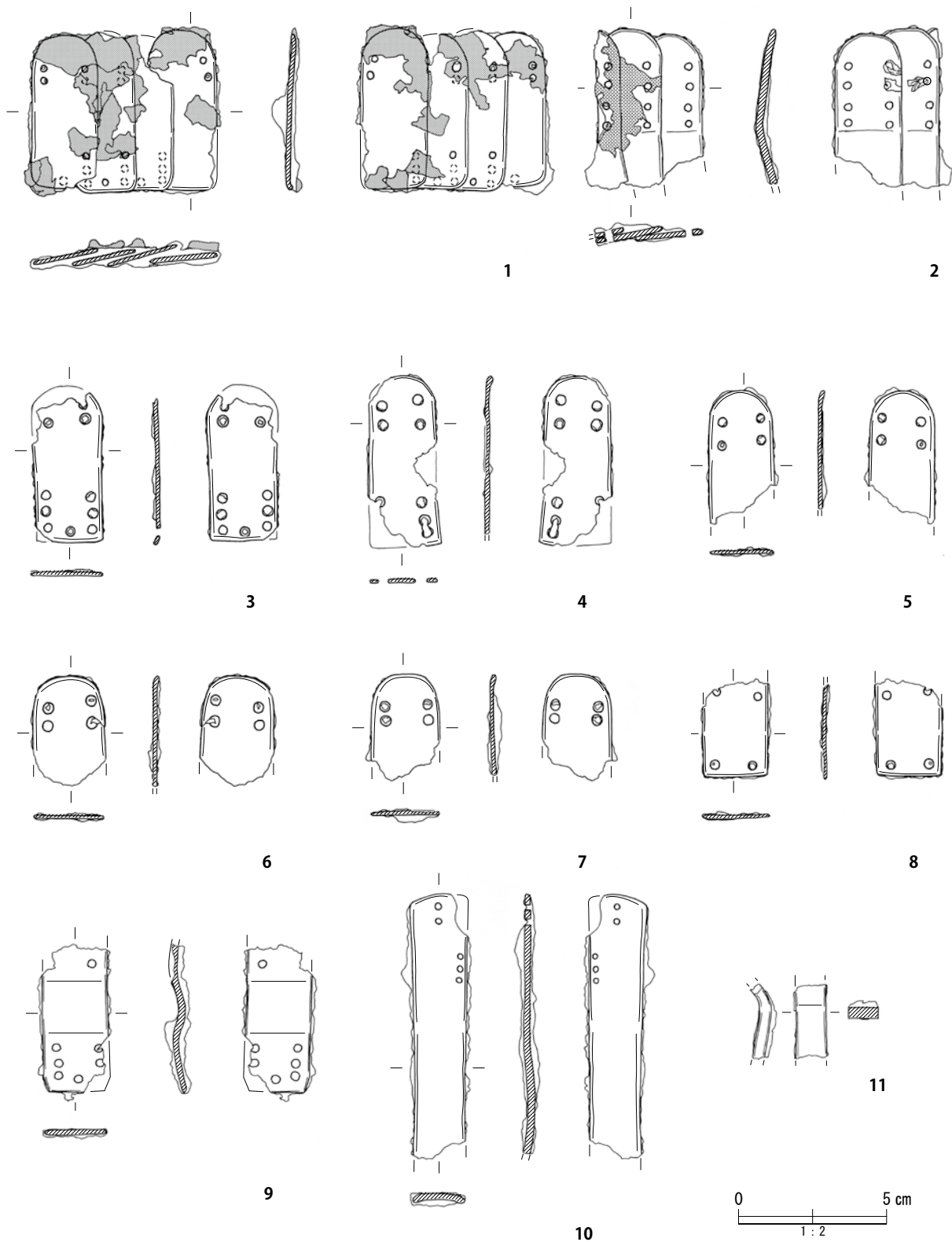



図 24　07004 実測図

07004 － 7

残存長は 3.5㎝，幅 2.3㎝，厚み 0.1㎝である。下半部が欠損する。頭部は円形をなす。威孔は，肉眼観察および X 線撮像により，2 列 4 個確認できる。縦断面をみると，先端がやや屈曲している。頭部の形状，幅，厚みなどから，07004 － 3 や 07004 － 4 と同規格であると考えられる。

図 25　07004-6X 線撮像

07004 － 8

残存長は 3.3㎝，幅 2.2㎝，厚み 0.1㎝である。上半部が欠損する。孔は下端角に 2 個，上部に 2 個穿たれているのが確認できる。縦断面，横断面ともに直線的であり，端部は丸くおさめられている。これまでのものとは規格が異なり，使用部位が異なる可能性がある。

図 26　07004-7X 線撮像

07004 － 9

残存長は 4.9㎝，幅 2.2㎝，厚み 0.2㎝である。頭部を若干欠く。底部角が斜めに切られている。縦断面はΩ字状をなす。綴孔が 2 列 4 個，下搦もしくは覆輪孔が 2 個確認できる。下端部右側が欠損しており，そこにもう 1 個，下搦・覆輪孔が配されていたと考えられる。この小札は，大きさと縦断面の形状から草摺裾札であったと考えられる。

図 27　07004-8X 線撮像

07004 － 10

残存長は 8.9㎝，幅 1.7 ～ 1.9㎝，厚み 0.2㎝である。下部が欠損している。頭部は緩やかに円弧を描き，若干広がり，斜めに切られている。縦断面は緩やかな S 字状に屈曲し，横断面は若干内湾する。頭部に威孔が 1 列 2 個，頭部寄り片側に威孔が 1 列 3 個確認できる。これはこれまでのものとは異なり，篠状小札であると考えられる。

図 28　07004-9X 線撮像

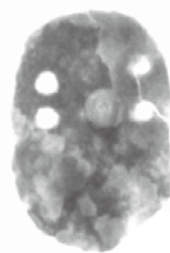
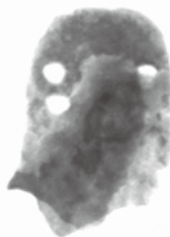
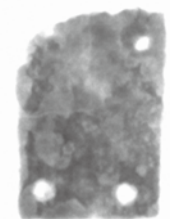
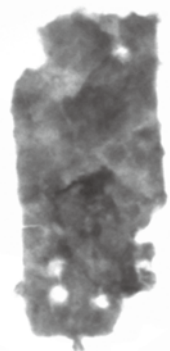
07004 － 11

残存長は 2.4㎝，幅 1.0㎝，厚み 0.4 ～ 0.5㎝である。縦断面，横断面ともに C 字状をなす。これは，これまでの資料と関連があるかは不明である。

07004 － 12

不明鉄製品である。小破片であるので，詳細は省略する。また，今回の保存処理に際して，07004 のどの資料とも接合しなかった。

07005（図 32）

本山考古室要録の記載によると，名称は帯鉤其他金具とされ，個数は約 12 個，出土地

は朝鮮慶尚北道慶州古墳とされている。そして「表面を金銅にて包み渦文を表す」との記載がある。実測図，写真等は掲載されていない。今回確認したのは 14 点であった。そのうち，9 点の保存処理を行なった。07005 － 1 ～ 07005 － 5，07005 － 7 は帯鉤であった。

07005 － 1

この資料は当初よりところどころ金色の部分が確認でき，表面に金が貼られている可能性が考えられた。さらに表面には布（図 32 － 1 のトーン部）の付着がみられた。X 線撮像をみると内側に孤を描くように線がめぐり，軸の部分には主軸に平行に 2 本の線が観察できた。これは鉄との X 線の透過度の違いから素材は鉄以外のものであり，象嵌である可能性が考えられた。X 線撮像では確認し得なかったが，サビを取り除いていくと，鉤面には金以外に，小さな渦巻き状の銀象嵌による装飾が施されていることが明らかになった。

図 29　07004-10X 線撮像

匙形の鉄製帯鉤である。鉤首，鈕を欠くが，鉤背中央には鈕の痕跡が認められる。残存長は 4.7㎝，最大幅 5.9㎝である。鉤面横断面は扁平な六角形をなす。鉤面は鍍金されている。さらに，鉤面には端から約 0.4㎝のところに外側と内側を区画するように銀線がめぐらされており，これは象嵌によるものである。鉤面主軸上にも銀象嵌がみられるが，これは鉤尾では 1 本のラインが，鉤面中央では杏仁状を呈するように 2 本のラインになり，そのまま柄に向かって 2 本のラインが平行にのびている。そして，この銀象嵌線の区画内外に金が貼られていた。そして，上下内区の中央には円形の銀象嵌が施されていた。その周囲は金が丸く切り抜かれ，その外側がさらに円形線状に切り抜かれ同心円文が表されている。そして内区全体に銀象嵌による渦文を配し，それぞれ 2 つの渦文をつなぐように金が線状に切り抜かれ，羽渦文や二頭渦文が表されている。これらは，円

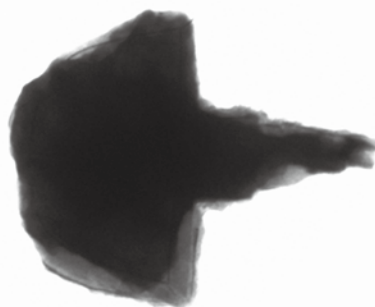



図 30　07005-1X 線撮像

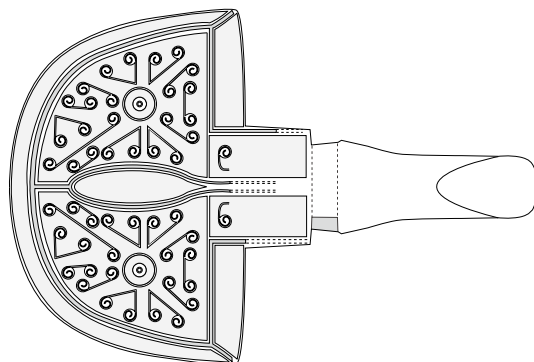



図 31　07005-1 復元図

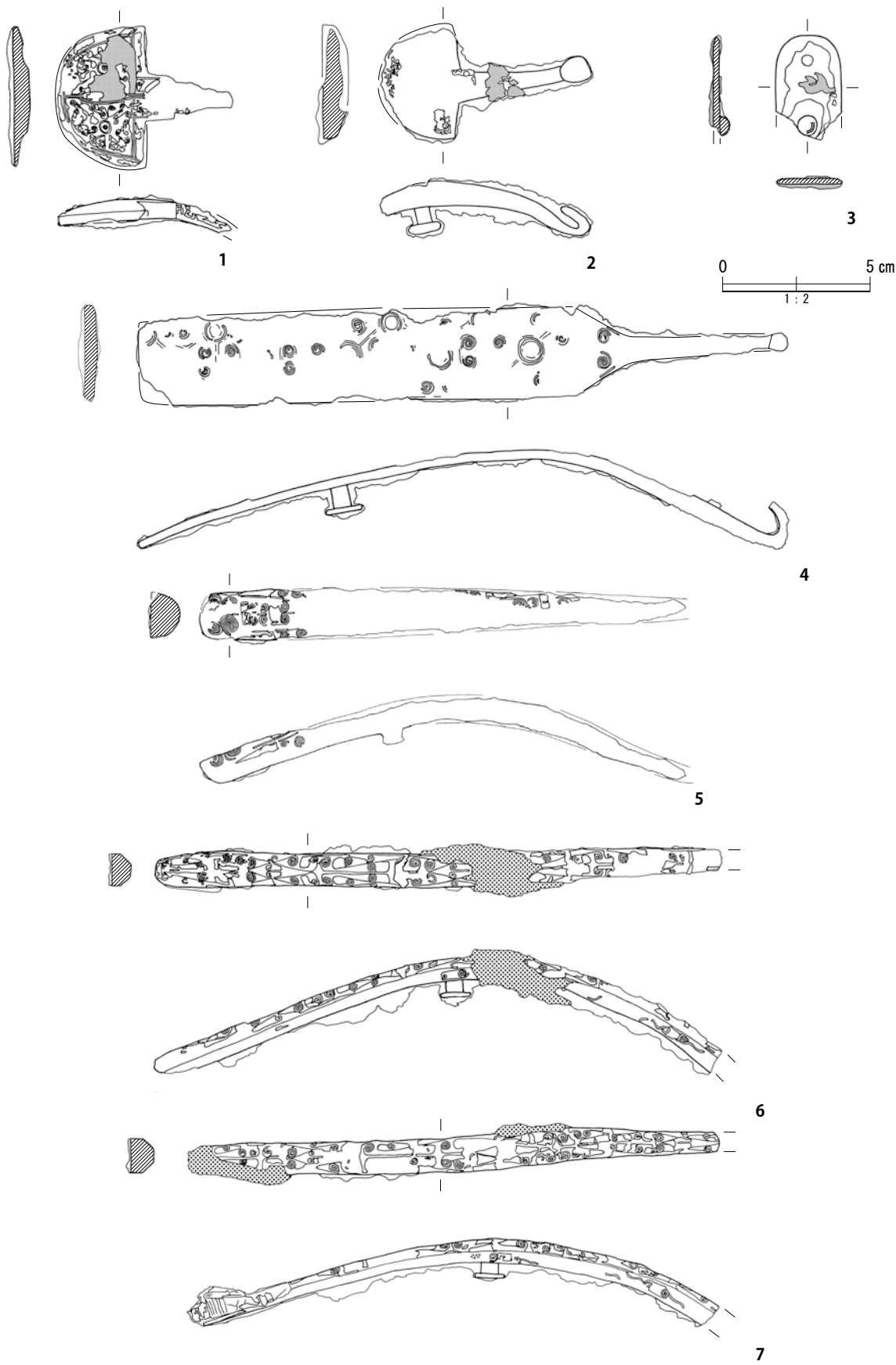



図 32　07005 実測図

形の象嵌線から放射状に配置されている。柄の表面が剥落しているため，この銀象嵌がどこまで続いていたかは不明である。鉤面から柄にかけても線状に銀象嵌が施されている。また，柄のくびれた部分で側面には銀が付着していることが確認でき，帯状に銀がめぐらされていたと考えられる。

07005 ― 2

肉眼では確認し得なかったが，X 線撮像（図 33）をみてわかるように，渦巻き状の文様や円形の文様がみられる。これらの文様は，象嵌である可能性が考えられたため研ぎ出すことにした。鉤面，鉤背，柄で剥落がみられるが，残存状況は比較的良好であった。

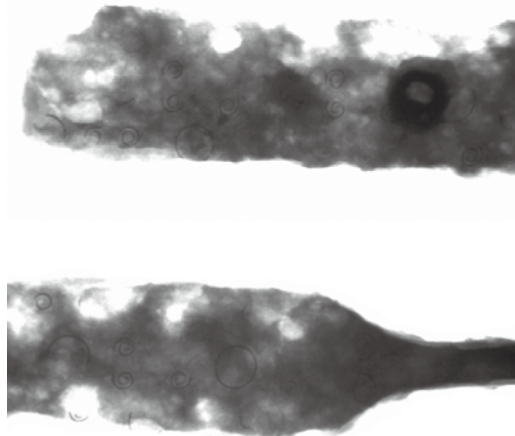



図 33　07005-2X 線撮像

鉤面は方形をなし，幅をすぼめながら柄へと続いていく。全長は 21.9㎝，最大幅 3.1㎝，鈕径 1.2㎝である。鉤面には象嵌が施されている。太さの異なる 2 本の銀もしくは金象嵌による，同心円文を菱形の区画線の各頂点にくるように配置している。そして，菱形の区画内には 2 組の二頭渦文に銀象嵌が左右対称に配されている。また，区画外側にも側縁に沿って二頭渦文が配置されている。鉤面と柄の変換部分にも若干大きめの 2 つの渦文が施されている。これらの二頭渦文は非常に細い象嵌線によって囲まれている。さらに，側縁に沿って，非常に細い象嵌線がめぐっており，鉤面から柄への変換部分には若干太い象嵌線が施されている。

07005 ― 3

X 線撮像（図 35）では鉤尾付近に渦巻き状の文様,三角形になっている部分が確認でき，一部帯状の部分が確認できた。前出の 2 例同様象嵌の可能性が考えられた。

全体的に棒状をなし，鉤面の剥落が激しく，鉤尾を欠く。残存長は 16.4㎝，幅 1.8㎝である。鈕柱は残存しているが，鈕を欠く。断面系は半円形を呈する。銀象嵌と銀あるいは金が鉤尾付近，鉤面から柄へとつながる辺りにみられる。鉤尾では銀象嵌による大きな渦文が 4 個 2 段に配置されている。そして，方形の銀とその 2 隅から延びるように銀象嵌による小さな渦巻き文様があり，同じように方形の銀とその 4 隅から延びるように銀

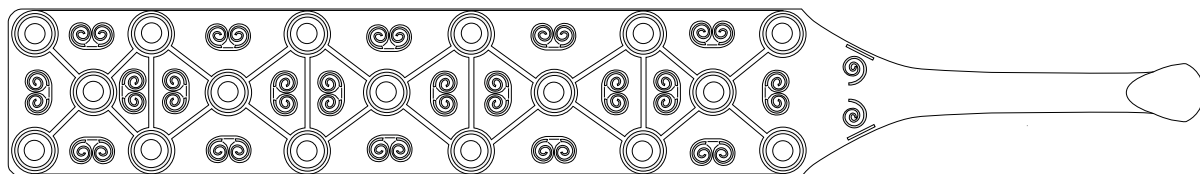
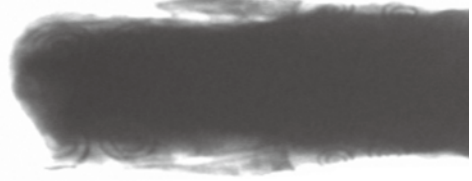



図 34　07005-2 復元図

象嵌の小さな渦文が施され，2つの渦巻きを分かつように銀象嵌線がのびている。それらの外側には三角形の銀と2本の銀象嵌線をめぐらし，渦文が配列されている。同様の文様は柄側にもみられ，金色の方形の部分もみられる。

図35　07005-3X線撮像

07005－4

　この資料は処理前より，表面が土やサビに覆われていたが，金による装飾が施されていることが判っていた。X線撮影によって文様構成があきらかになった。

　棒形の鉄製帯鉤で，鉤首を欠くのみで残存状況は良好であった。残存長は19.2㎝，最大幅1.2㎝，鈕の径は1.0㎝である。鉤面には全体的に，側面，鉤背には部分的に金が張られている。鉤面の装飾は幾何学文と渦文によって構成されている。鉤背では，鉤尾付近から金による幾何学文が看取できるが，有機質の可能性のあるサビに覆われていたためクリーニングを最小限にとどめたので，全体像は不明である。側面は，鉤尾では帯状の金がめぐり，そのほかは渦文と幾何学文，波状文によって構成されている。また，鉤面中央付近には有機質の付着が認められる。

07005－5

　この資料は形状と，鉤面，側面，鉤背に施された金の文様構成などから，07005－4と同一規格品であると推定できる。また，鉤首の欠損状況までもが類似している。残存長17.8㎝，最大幅1.1㎝，鈕径1.0㎝である。このような対の帯鉤は，腹部に当たる位置から出土するものが戦国時代の前半期に多くみられ，鈕のところをつないでひとつの帯鉤としているものがみられることや，ウースター美術館蔵の紀元前4世紀とみられる青銅製人物にも表されているように，2本平行にして装着されていた可能性も想定できる[1)]。

07005－6

　鉄地金銅張りの小鉤形革留金具である。下半部が欠損しているが，主軸に沿って鋲が2つ施されていることが確認できる。ただし，下方の鋲のみが残存する。この鋲の周辺に有機質らしきものが付着しているが，材質等は不明である。裏面全体に有機質が残存しているが，材質については不明である。鉄地の表面に青銅を巻き，その表面に金を張っている。残存長は3.5cm，最大幅2.2cm，鋲径0.6㎝である。

07005－7

　この資料ははじめ鉤面，柄，鉤背面の1部が破片として確認されたもので，処理前調査によって接合することが明らかとなった。

　鉤面は半円形をなしており，表面はほとんど剥離していたが，一部に象嵌と金が残存していた。渦文を呈する銀象嵌が確認できるが，全体の文様構成などは不明である。柄に

は，材質は不明であるが有機質のようなものが付着していた。また，鉤首の残存状況は良好であった。そして鉤背面中央に鈕が付く。側面には一部銀が張られており，帯状にめぐっていた可能性も考えられる。

図 36　07006 実測図

07006（図 36）

本山考古室要録の記載によると，名称は馬具及鉄器残欠とされ，個数は一括，出土地は 07005 同様，朝鮮慶尚北道慶州古墳とされている。このほかの記載は特に無く，実測図，写真等も掲載されていない。今回確認したのは 16 点であった。そのうち,5 点の保存処理を行なった。保存処理前に付した番号で 07006 － 2，4，5 が接合した。そこで，まとめて 07006 － 2 とした。

07006 － 1

辻金具であると考えられる。鉢部は半球形をなし，3 箇所に矩形の脚が残存しており，本来は四方に脚がつくものと考えられる。鉢の径は 4.0㎝，高さは 1.2㎝である。脚に鉄板が巻きついている部分がある。この鉄板は幅 1.2㎝，厚さ 0.2㎝である。辻金具の機能を考えれば，この鉄板に革帯をはさんでとめていたのであろうが，鉄板の間には有機質は確認できなかった。このような脚をもつ辻金具は現在のところ管見におよばない。

07006 － 2

辻金具もしくは雲珠であると考えられる。鉢部は半球形をなし，2 箇所に矩形の脚が確認できる。欠損部が多いため，あといくつの脚がつくかは不明であり，残存する脚の位置から 07006 － 1 のように十字形に並んでいるものではないと考えられる。鉢はややいびつであるが，径が約 4.4㎝で高さが 1.6㎝以上であるとみられる。さらに，脚のひとつには 07006 － 1 同様に鉄板が巻きついていた。この鉄板は幅約 1.0㎝，厚さは 0.1 ～ 0.2㎝である。また，保存処理作業において，3 個の破片を接合する際，接合部分が非常に小さかったため，接合部分の周りをエポキシ樹脂によって復元し補強した。

07006 － 3

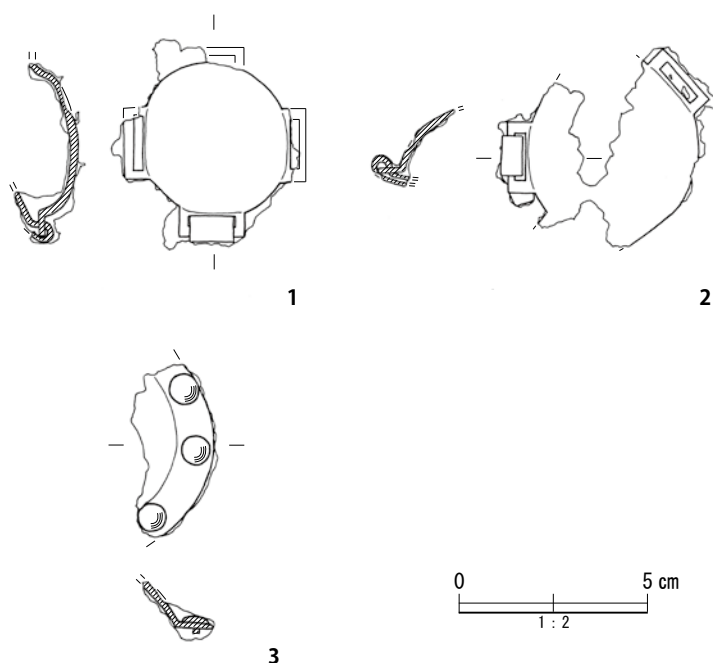
この資料は，平面形が円形をなす無脚の雲珠であると考えられる。ほとんどが欠損して

いるが，周縁に鍔状の平坦部をもち，0.9 ～ 1.4㎝間隔で鋲が３個確認できる。鋲頭の径は0.8㎝である。また，復元すると径が5.9㎝ほどであったとみられる。

図37　07007・07008 実測図

07007（図37 － 1 ～ 3）

本山考古室要録の掲載は不明である。総点数で７点確認したがほとんどが破片であった。これらの破片は，今回保存処理を行なった07001 ～ 07006，07008の資料と接合するものはなかった。そこで今回は，３点の処理を行なった。この３点はいずれも２点ずつの破片からなり接合した。１点は刀子身部，もう２点は刀子茎部であった。その他の資料については，保存処理を行なった資料以外の本山コレクション金属製品と，今後も接合検討していく必要がある。

図38　07007-2X 線撮像

図39　07007-3X 線撮像

07007 － 1

刀子身部であると考えられる。残存長5.6㎝，身厚0.3㎝である。07001の資料と比べると非常に細身である。刃部は若干痩せている。

07007 － 2

刀子茎部で，残存長3.7㎝，身厚0.2㎝である。07001 － 3 － 2と同様に，全体が鹿角に覆われているが，鹿角が剥離している部分では木質が確認でき，把部は木製柄の外面に鹿角装を施していたと考えられる。また，X線撮像（図38）をみると，背側に関が確認でき，その関は直角関である。

07007 － 3

刀子茎部で，残存長3.7㎝，身厚0.3㎝である。全体が鹿角に覆われているが，07007 － 2と同様に，鹿角が剥離しているところから，木質が確認でき，木製柄の外面に鹿角装を施していたと考えられる。X線撮像（図39）から，茎端は斜めに切られていること

が確認できた。

07008（図 37 − 4）

本山考古室要録の記載によると，名称は刀身及槍頭袋部とされ，個数は各 1 個，出土地は不詳とされている。このほかの記載は特に無く，実測図，写真等も掲載されていない。現状では刀身および槍頭袋部ともに残存していた。刀身については長さ 6cm 程度が残存するのみで，当時の状況とどれほど変化しているかは不明である。また，刀身部には鞘と思われる木質が残存しており，赤色顔料も付着していた。木質の状況や赤色顔料の付着状況から，今回保存処理対象資料としては見送った。

図 40　07008X 線撮像

今回保存処理を行なった資料は，槍頭袋部とされるものだが，袋部を持つことから，槍ではなく鉾であると考えられる。残存長 14.0㎝，袋部最大径 2.3㎝であった。袋部内部には木質が残存していた。X 線撮像（図 40）により袋部端部から 0.6㎝のところに径 0.3㎝の目釘孔が確認できた。中央付近表面には布とみられる有機質が付着していた。また，ところどころに朱の痕跡が認められる。

資料を収集した段階でどれほど残存していたのかは不明であるが，現在は身部が残存しておらず，X 線写真によっても身部と袋部を分かつ関部などが確認できないため，積極的に鉾頭であるとは言い難い。すなわち，石突の可能性も考えられる。

註

1)　林巳奈夫　1985「春秋戦国時代の金人と玉人」『戦国時代出土文物の研究』京都大学人文学研究所
　　廣川　守　2000「春秋戦国時代中原における帯鉤の編年とその使用形態（下）」『泉屋博古館紀要』第 17 巻 泉屋博古館

4　小結

本山コレクションには多くの出土金属製品があるが，今回保存処理を行なったもの以外に保存処理が施されている資料は，展示・収蔵されているなかの一部で，ほとんどが未処理である。今後，これらの未処理資料の保存処理を行なうことで，学内，学外問わず，広く研究者，市民や学生の調査・研究および教育に役立てるという役割を果たしていきたいと考えている。

また，今回保存処理した資料が展示，保管されるその環境により，資料にどのような影

響を与えるか，つまり一定の保存環境による資料の経年変化の研究や調査を行なう必要がある。

最後に，保存処理は，文化財を永く遺し伝える，崩壊した文化財に新たな命を与える，そして，文化財に内在する情報を少しでも多く引き出し，これまで培われてきた文化を伝え，文化財を広く活用できるようにすることが目的である。この目的を達成するために，今もよりよい方法，技術の開発が続けられており，我われもその一端を担えるよう努力していきたい。

第２部
考古遺跡の分析学的研究

—— ^{14}C年代測定，粒度分析，堆積物X線像，安定同位体比 ——

I　放射性炭素年代測定のための液体シンチレーション計測の改善 II

はじめに

本報告は，内容としては木庭ほか（2000）に続くもので，関西大学年代測定室報告としては「ベンゼン－液体シンチレーション法による放射性炭素年代測定法 V」にあたるものである。放射性炭素年代測定法には，放射性炭素が放射性崩壊の際に放出する β 線を検出するものと，放射性炭素を直接検出するものがある。前者の方法の主流はベンゼン－液体シンチレーション法であり，本報告ではこの方法の改善法を述べる。

年代測定に限らず液体シンチレーション計測では，シンチレーション現象の溶液量依存性ゆえに，標準試料溶液と試料溶液の容量は同一の必要があったが，Koba（2000）はその限界を超える方法を示した。その際にはシンチレータとして溶液（PP0+POPOP トルエン）を使用したが，本報告では最も使用されている butyl PBD 粉末を使った手法について述べる。この成果は 1999 年にすでに得られたものであり，本測定室で常用しているものであるが，公表してこなかったので，新たに確認のための実験結果を加えて，ここに報告する。

液体シンチレーション法では試料からベンゼンを作成し，それにシンチレータを加えて液体シンチレーション計測を実施して後に，放射性炭素年代を算出する（網干ほか，2000）。試料ベンゼンを液体シンチレーション計測する際には，同時に 1950 年現在を代表する標準試料ベンゼンと放射性炭素を持たないバックグラウンドベンゼンを計測する必要がある。前者は IAEA から供給されており，NIST II（SRM 4990 C）と呼ばれるがほぼ 3 万円のシュウ酸（一瓶 28g）からベンゼンは 3ml ほどしか取れない。本実験室では試料ベンゼンの液体シンチレーション計測のために，3ml テフロンバイアルで 1 回の計測で 1.5ml のベンゼンを使用する。つまり，シュウ酸 28g からせいぜい 2 回分しか確保できないのである。関西大学独自の標準試料（東南アジア産サトウキビ由来の砂糖を一括に炭化した粉末）もあるが，ベンゼン合成には他の試料同様，労力を要する。こういった労力を回避する方法をこの報告で提示する。

液体シンチレーション計測の後，放射性炭素年代を求める。そして，http://www.calib.org（© 1986-2005: Minze Stuiver and Paula Reimer）で提供されているプログラム Calib を使って，先に得た放射性炭素年代から較正年代を求めることになる。木庭ほか（2003）には v.4 の使用法などを示すが現在 v.5 になっており，この報告の機会を利用して補遺を末尾に示すこととした。

1　butyl PBD を使った液体シンチレーション計測の改善

（1）バックグラウンドベンゼンの容量と線量率の関係

個々の試料ベンゼンについて，同容量のバックグラウンドベンゼンが必要になる。当然バックグラウンドベンゼンについても butyl PBD が必要になる。図 1 はこのバックグラウンドベンゼンの容量と線量率の関係を示したものである。容量が大きいほど，線量率も標準偏差も高くなっている。なお，ここでは，butyl PBD はベンゼン 1ml に対して 15mg を使用している。

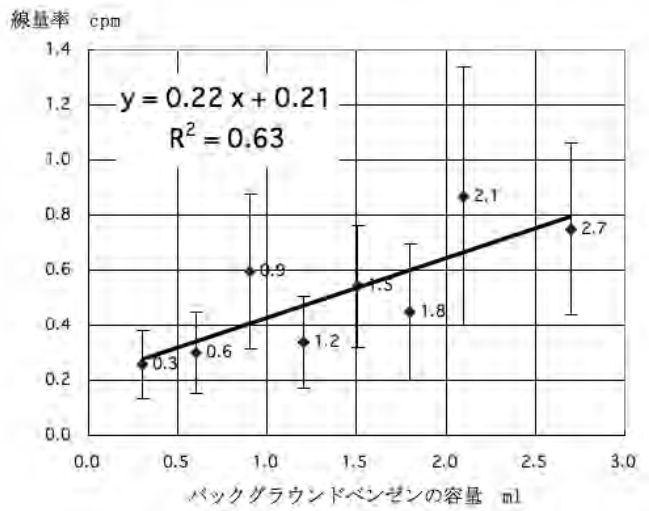



図 1　バックグラウンドベンゼンの容量と線量率の関係

(2) ストックベンゼンの異なる容量での線量率の一定性

はじめに述べたように，液体シンチレーション計測では容量依存性があって，計測値の評価のためには同容量で比較しなければならないとされてきた。ここでは，Koba（2000）で示したことが粉末のシンチレータでも適用できることを示す。図 2 に実験結果を示している。

図 2 は，3ml 銅テフロンバイアルに，0.3 ～ 2.7ml の範囲で 0.3ml 刻みの容量の試料ベンゼンのネット線量率を示したものである。それぞれの線量率はグラム当たり平均 27.6 cpm となっている。この図に見られる回帰直線は，次の点を示している。

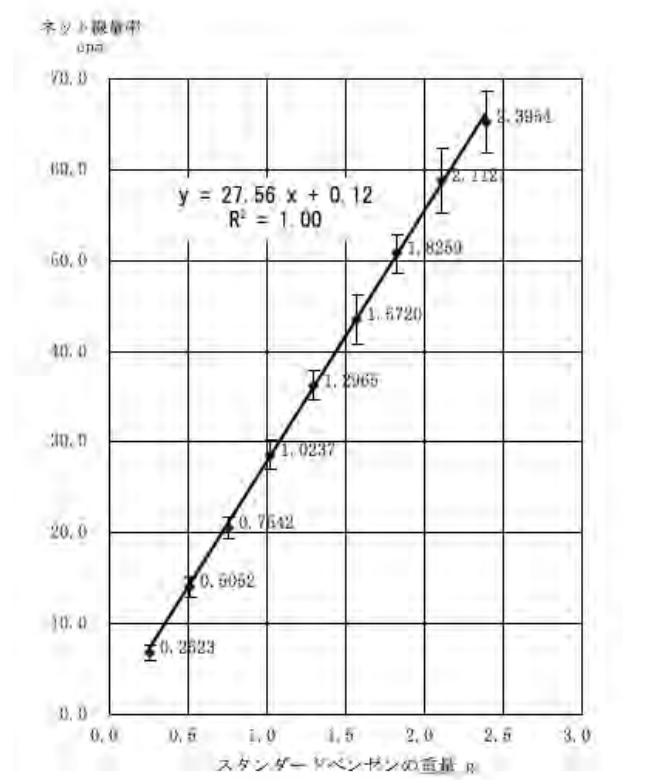



図 2　ストックベンゼンの異なる容量での線量率の一定性

1.butyl PBD（濃度 15mg/ml afterPolach）の計量に多少の変動はあっても，線量率は影響されない。

2. ストックベンゼンのグラム重と線量率 cpm は比例する。

3. この条件では，溶液量が異なっていても，バックグラウンドさえ計測しておけば，同じ測定系列で計測しても問題がない。

（3）butyl PBD の試料ベンゼン含有率と線量率の関係

butyl PBD のベンゼン含有率，言い換えると，試料ベンゼンに投下する butyl PBD の量はおそらく Polach *et al.*（1983）の示した 15mg/ml が多くの年代測定室で採用されていることであろう。使用した銅テフロンバイアルの容量は 3ml で，この中に 0.9ml のストックベンゼンを投入し，さらにこのベンゼンに図 3 中のラベルで示した重量（mg）の butyl PBD 粉末を追加した。図 3 で，13.3 と示したものは 0.9ml ベンゼン中の butyl PBD の重量であるから，13.3/0.9 から，14.8mg/ml で，およそ Polach *et al.* の推奨値にあたる。この付近の線量率は不安定に見える。17.1 ～ 20.6 の間，つまり，19.0 ～ 22.9mg/ml がより安定のように見える。

そこで，図 3 で変動が少ないと考えた範囲周辺の再実験を実施した。その結果を図 4，図 5 に示す。ここで使用したベンゼン容量はいずれも 1ml である。どうも butyl PDB18mg が大きな値を示す。図 3 の 13.3mg を示した溶液のバイアルと図 4 の 18.8mg が示した溶液のバイアルが同じものなので，おそらくこのバイアルの蓋に問題がある可能性が高い。それゆえ，17 ～ 20mg/ml の範囲で線量率が高く，安定していることは確かと思われる。ただし，今後，確かめるつもりである。

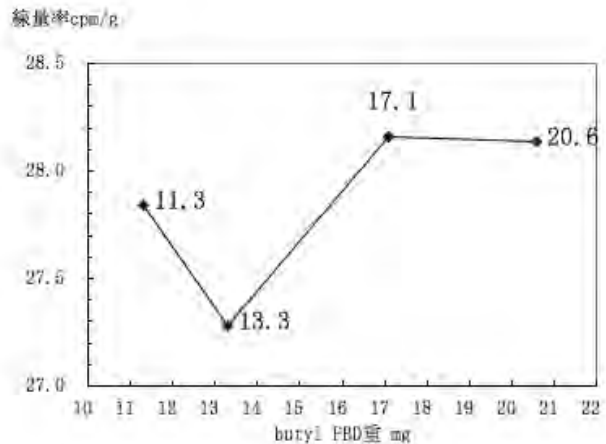



図 3　butyl PBD のベンゼン含有率と線量率の関係

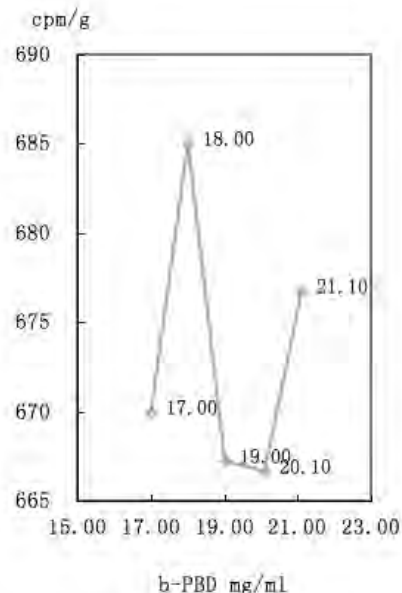



図 4　butyl PBD のベンゼン含有率と線量率 2

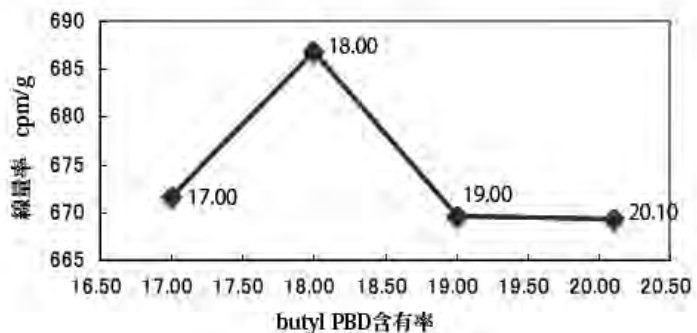



図 5　butyl PBD のベンゼン含有率と線量率 3

(4) バックグラウンドベンゼン希釈法の信頼性

希釈法の信頼性を確認するには，ベンゼン容量が一定で異なる放射性炭素重量が入っている複数のバイアルを作成し，放射性炭素重量とネット線量が比例することを確かめればよい。この実験には4バイアルを使用した。ストックベンゼン0.25ml＋バックグラウンドベンゼン0.75ml，ストックベンゼン0.50ml＋バックグラウンドベンゼン0.50ml，ストックベンゼン0.75ml＋バックグラウンドベンゼン0.25ml，そしてバックグラウンドベンゼン1.00mlである。いずれのバイアルにもbutyl PBD粉末は19mgを投入している。

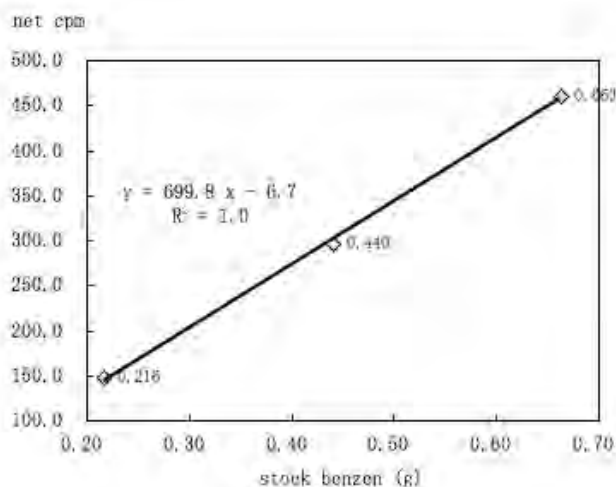



図6　バックグラウンドベンゼン希釈の信頼性

図6に希釈法評価の結果を示す。横軸はストックベンゼンのグラム重である。縦軸は1グラム当たりのネットカウント値である。直線回帰の決定係数は1.0を示している。つまり，希釈法は信頼性に足ると言える。データは3点に過ぎないが既存の考えを確認したまでである。

二酸化炭素ガスまたはベンゼンで希釈した場合（それぞれの希釈ファクターdilution factorを，D1，D2とする）に，その希釈率の積D1 × D2でネット試料線量cpmを割る必要がある。当実験室にはフラスコの気圧計はないのでガス段階の希釈は実施できない。またANU（Gupta and Polach, 1977）ではベンゼン段階での希釈はクエンチングquenchingが生じるので避けるべきとする。上記の結果はバックグラウンドを計測すればベンゼン段階での希釈に問題はないことを示している。ただ，できるだけ希釈はしない。これまでの計測で希釈を実施したのは数例に限られる。

(5) 付録：butyl PBDを使った液体シンチレーション計測の手順

1. butylPBDは，19 ± 2 mg/ ベンゼン1 mlを使用する。
2. ベンゼン量は1.0mlを基本とする。一部の試料について溶液量が足りない場合，同じ容量のバックグラウンド試料を用意すること。
3. 液シン試料のバイアルへのセット要領
   3-1. 試料ベンゼンを冷凍庫から出して，自然融解を待つ。なお，試料ベンゼンとバックグラウンド試料，NIST II ベンゼンを揃える。後述のようにWallacスタンダード法を使用する場合は，NIST II ベンゼンは不要だが，バックグラウンド試料は必ず必要とする。

3-2. 注射器とマイクロピペット一式を出す。
3-3. バイアル下部を中央実験台に順番に揃える。
3-4. 一枚の薬包紙を電子天秤にセットしてゼロクリア。
3-5. butylPBD 粉末をその薬包紙に載せて計量。ベンゼン 1ml に対して 19mg（±）の粉末を計量し，それぞれのバイアルに入れる。次にその薬包紙を計量してその値を差し引くことで入れた粉末重を計測することができる。ただし，ほぼ全部の粉末をバイアルに入れることが可能。
3-6. 次に，butyl PBD が入ったバイアル下部を電子天秤にセットしゼロクリア。そしてピペットで原則的には 1ml の試料ベンゼンを滴下して計量する。その後，すぐに上蓋を締めて，軽く水平方向に振盪する。

7. 封入が終わったら再度すべてを軽く振盪し，200g 用の天秤でバイアル全量を秤量する。
8. さらに振盪し，上蓋が適度に締まっていることを確認してトレイにセットする。1 番目は通常バックグラウンドで，次は NIST，以下各試料ベンゼンとする。すべての試料ベンゼンの最後に，Wallac 製スタンダードとバックグラウンドを同時にセットし計測すること。すべて，計測時間は 20 分× 50 サイクルである。ただし，50 年程度の誤差に抑える必要性がある試料は 50 分× 60 サイクルとする。

2　Wallac スタンダードの NIST II 代用

NIST II の代用として，Wallac スタンダードとバックグラウンドを使うことが可能であることがわかった。このことで従来試料ベンゼンを計測する際に同時に毎回必要があった NIST ベンゼンの測定に必要性が無くなった。この根拠を次に示す。なお，Wallac が極低レベル液体シンチレーション計測装置 Quantulus 1220 とともに提供する前述のスタンダードとバックグラウンドは，装置のメンテナスに利用するためのものであって，本報告で示した目的に使用するものではないことをお断りしておく。

同液量がグラスバイアルに入った Wallac 製放射性炭素スタンダードとバックグラウンドを本実験室ではほぼ定期的に計測している。これによると放射性炭素の残存核種数値 dpm と液体シンチレーションネット計測値 cpm を比較すると 95%の測定効率で検出されてきた。なお，残存核種数は N=99100(1/2)^(t/5730) で計算して

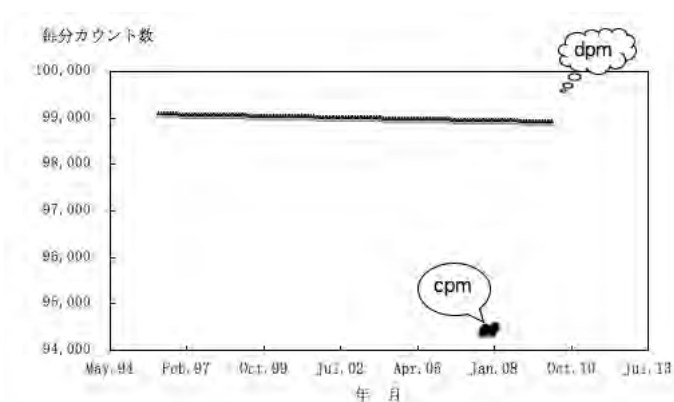



図 7　Wallac スタンダードの壊変と液体シンチレーション法計測値

いる。

たとえば2007年9月7日から2008年1月30日までの9回1000分計測(20分×50回)結果は平均94432.6cpm, 標準偏差44.8である。

NIST II の場合，ネット計測値は12.52 ± 0.75 cpm/g で，標準偏差 / 平均は，0.75/12.52= 0.056になるのに対して，Wallac スタンダードの場合，4ヶ月余りの間のネット計測値は前述のように94432.6 ± 44.8で, 標準偏差 / 平均は44.8/94432.6=0.00047で極めて低い。

放射性炭素年代はNIST IIと無煙炭などのバックグラウンド試料から得られたベンゼンの重量，使用したシンチレータ重量などの計測環境の上で決定できる。ここで問題にするのはNIST IIの毎分計測値cpmである。試料ベンゼンの液体シンチレーション計測を実施する際に，NISTIIを使わずにWallac製のスタンダードとそのバックグラウンドを計測することでNISTIIの使用頻度を大幅に小さくすることができる。Wallacスタンダードの代用で, NIST IIの平均値を維持しながら, 変動幅は± 0.006とすることができる。見かけ上, NIST精度は約125倍向上する。

3　補遺1：Calib 5の使用法

2008年現在，放射性炭素年代から較正年代を得るプログラムは，M.Stuiver, P.J. Reimer, and R. Reimerによって管理されているCalib Rev. 5.0である。プログラムファイルのダウンロードの方法から使用法までを次に示す。

(1) Calib Rev.5.0関連ファイルのダウンロード

http://calib.qub.ac.uk/の2番目のCALIB Radiocarbon Calibrationからマニュアルやアプリケーション本体Calib501をダウンロードする。マニュアルからもダウンロードのリンクがあり，必要に応じて実施すればいい。

(2) スプレッドシートに一括入力して較正年代値を得る手順

「関西大学年代測定室のベンゼン－液体シンチレーション法による放射性炭素年代測定法IV：　放射性炭素年代の計算過程とその較正年代への変換（木庭元晴・網干善教・米田文孝)」の末尾にCalib Rev. 4.3の使い方を示しているが，これとはかなりの違いがある。ほぼ類推可能であるので, 詳細は示さないが,「放射性炭素年代測定法IV」の「2.3スプレッドシート（csv形式）から較正年代を求める　—　全過程」の部分に当たるところを主に書き換える。

スプレッドシート（csv形式）の例を図8に示す（当方による入力済のもの，拡大版）

http://www.calib.qub.ac.uk/crev50/manual/d13ccorr.xlsからダウンロード可能。

c14inp_NB_YAO.csv

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	Sample	14C BP	14C Age SD	Lab Error	Age Span	Uncorrected 14	Uncorrected 14	d13C	d13C SD	Delta R	Delta R SD	Marine Carbon	Description	CalCurve
2	code	(CRA)	years	or added varianc	years	date	years	per mil	years	years	years	percentage	optional	Number
3	Wood	1528	110	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
4	Wood	647	112	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
5	Wood	942	108	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
6	Wood	1599	110	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
7	Wood	1535	110	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
8	Wood	2638	115	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
9	Wood	3249	118	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
10	Wood	1786	111	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2
11	Wood	1582	111	1	10	0	0	0	0	0	0	0	unchecked	2

図８　スプレッドシートの使用例

① Calib Manual – Chapter 1 抜粋

Calib は，試料の真の年代 true age の確率分布を計算して，放射性炭素年代 yr BP から較正年代 Cal yr を得るためのものである。較正に使った Calib のデータセット名は明記する必要がある。

データセットには，IntCal04, Marine04, SHCal04（以上は 2004 年の国際学会），UWSY98（Stuiver et al., 1998 のものは 350 14C BP に限定して）がある。

A. データセットの選択

IntCal04：　北半球の non-marine 試料に適用。

SHCal04：　南半球の non-marine 試料に適用。11,000 yr BP まで。

Marine04：海洋全体の軟体動物，サンゴ，魚などの海洋試料について適用可。リザーバー効果Δ R の適用は，この較正年代値を得てから（D で議論）。

他：　陸源と海洋の混合起源のものについては，E で示す。Post-AD1950 の試料の較正年代については，http://www.calib.org で取得可能。

B と C. 系統的なズレの補正

理想的には較正年代を求める前に，測定機関の系統的なズレの補正を実施すべきである。当然ながら，このプログラムには，その補正分を入力することができる。補正が必要無い場合, わからない場合は, 上に示した表の該当部分 Lab Error or added variance に 1（既定値）を入力する。

D . 海洋試料に対するリザーバー効果の適用

海洋ではほぼ 400 年だが，海域による違いは，http://www.calib.qub.ac.uk/marine　に掲載されている。このサイトで経緯度を入力すれば求まる。ユーザーは放射性炭素年代 yr BP からこの値を単に引き算すればいい。しかし，一括処理の場合は上の表の Delta R years の列に入力すればいい。

E . 海洋性炭素含有比率　Marine Carbon percentage

例えば人間が海洋性のものと陸源性のものをどれぐらいの比率で食べているかによってきまる。同位体比によるものが最も適切か。例えば，Ambrose, S.H. and Norr, L.（1993）に示されている。

I. 試料カレンダー

較正年代が 20 ～ 30 年以上にわたる試料（例えば木片試料で 100 年分の年輪に相当する試料）の場合，移動平均を採用した方がいい。上の表で Age Span の列に入力する。

J. 同位体分別の δ^{13}C 補正

放射性炭素年代は -25‰ PDB or VPDB に標準化することで同位体補正される。CALIB はこの同位体補正をサポートしない。前もって補正しておく必要性がある。それゆえ，一括処理の場合も，上表の次の列はゼロにする。つまり，Uncorrected 14C date, Uncorrected 14C SD years, d13C per mil, d13C SD years, の列について。

較正年代 Cal age は，50 年前より古い試料では，10 年で丸める。たとえば 5125 cal year ならば，5130 cal year にする。

② Calib Manual – Chapter 2 Chapter 3 抜粋

アプリケーション Calib501 を立ち上げて，メインメニュー Help にイントロダクションがあるがこの章の内容と類似する。一括処理に限定して述べる。Calib501 を立ち上げると個別入力とソフトのバージョン表示の画面になる。個別入力ウィンドもソフトのバージョン表示の画面も開いたままにしておく。個別入力画面では Labcode001,samplecode001 のカードが表示されているがこれは削除できない。一括入力の場合でもこのカードは必ず表示される。たとえば 9 試料の場合，10 カードで構成されることになる。

まずは，オプションを前もって設定する。

Options/Calibration

Precision：　１ SD，２SD の両方を選ぶことができるので，そのままにしておく。

Output：　Cal BP の方を選ぶ。

Treatment of Lab Errors:　as a multiflier を選ぶ。

Sample Identification:　sample code を選ぶ。

Options/Plot Type:　Single Probability Normalized to Unit Height を選ぶ。

③ルーティン計算手順

1. File/Open で適当なc14inp.csvを読み込む。カードにすべて読み込まれていることがわかる。
2. Calibrate/Go を実施。計算結果が一括して Calib Rev 5.0.1 のウィンドウに表示される。ファイルとしては，calout.csv に記録されている。Precision を 1SD と 2SD 選んでおくと両方の計算結果が示される。つまり，各試料について 2 行を使用する。
3. View/Plot を実施。Calib Plot ウィンドウに表示される。

このウインドウの左下の sample Number を選ぶことができる。この選んだ試料について表示された確率分布がアプリケーション Calib501 と一緒に入っている calib.eps に保存される。このウィンドウで別のサンプルを選んで確率分布を表示するとこれが calib.eps に保存される。それゆえ，一つを表示するたびに，File/Save で個別のグラフを特定のフォルダに保存してゆく必要がある。

4　補遺 2：市販放射性炭素濃縮液から作成したスタンダードの信頼性への疑問

Wallac スタンダードの NIST II 代用で述べたように，試料ベンゼンを液体シンチレーション計測する際に NIST II ベンゼンを用意するのは大変面倒なことである。そこで，多くの実験室で Packard 製 ^{14}C standard などから NIST II に近い濃度のベンゼンを作成して NIST II の代用にされてきた。この方法を詳細に説明した報告はないが，Mestres *et al.*（1991）の記述から推定できるので，本実験室で 1999 年に数回にわたり実験を試みた。その時の記録を簡潔にここに示す。先に結論を言うと，この手法の信頼性は極めて低かった。
現在，本実験室が採用している測定法とは異なるが，考え方に変化はない。この結果は，前述の Wallac スタンダード法の適切性を支持している。

（1）NIST II ベンゼンの線量効率

当実験室で作成されるベンゼンはガスクロマトグラフィーによる分析結果（Koba, 2000）から，年代測定用としては 100%と考えて良い。銅テフロンバイアルに NIST II 粉末から合成したベンゼン 0.7115g を入れ，当時はトルエンベースの PPO+POPOP シンチレータを追加して液体シンチレーション計測を実施し，12.086 ± 0.353 cpm 値が得られた。

NIST II とここで使用した大理石バックグラウンドのベンゼン溶液の容量を一致させるのは液体シンチレーション計測で必要なことである。放射性炭素が入っていない大理石試料から作ったベンゼンであっても，シンチレータ溶液を入れると何らかのシンチレーション現象がある。それゆえ，NIST II の測定値 12.086 cpm からバックグラウンド値 0.3976 を差し引く必要がある。この差 11.688 cpm が NIST II の測定値といえる。

ベンゼン中に炭素は 72/78 × 100 = 92. 31 %含まれる。つまり，NIST II ベンゼン中の炭素重は，0.7115 × 92.31/100 = 0.6568 g となる。それゆえ，1gC 当たりの線量率は，11.688/0.6568=17.795 cpm/gC となる。この NIST II は，1999 年には 18.305 cpm/gC の濃度を持ので，線量効率は，（17.795 cpm /gC）/（18.3051999 dpm /gC）× 100 = 97.2 % と極めて高い値になる。先ほどの過程で作成した希釈液の濃度値と NIST II 値を比較することになる。

（2）結果

1999 年 5 月 13 日作製の第二希釈溶液は 4874.7 dpm/g であった。数ヶ月間は冷凍保管して使用時に解凍・冷凍を繰り返して適切な濃度を示していたと思われるが，使用後 1 週間ほど常温で放置したら，3834.3 dpm/g に減少した。原因はわかっていないが，この激変を受け入れることはできない。

当時の数ヶ月間，SQP(E) 値で NIST II と第二希釈溶液のクエンチングもモニターしてきたが，いずれもほぼ 908 を示してきたので，線量効率はほぼ一致していたと思われる。

詳細の数値は省略する。なお，これまでこの方法で年代値を計算したことはない。この手法が使えるかどうか調査したに過ぎない。

（3）付録　希釈法の考え方と手順

① 考え方

Packard 製 ^{14}C standard の濃度は 5.01 × 10^5 dpm/g（Jul. 24, '98，ここで dpm は 1 分間あたりの壊変数）である。この原液から希釈液 C を作る際の計算は，溶媒に何を使っても，核種の重量 g を溶液総量 g で割ればいい。

すなわち，

（原液使用重量 g × 5.01 × 10^5 dpm/g）/（溶液総重量 g）= c dpm/g

次に，この希釈液を使って作製した溶液 D の濃度 d dpm を考える。上式同様，希釈液 C の濃度 dpm/g にこの使用重量 g を掛ける。つまり，

c dpm/g ×使用重量 g = d dpm

が得られる。液シンの測定結果 e cpm から測定効率 efficiency を評価する場合は，バイアルに含まれる濃度値 d dpm から，

（e cpm）/（d dpm）× 100 = e/d cpm/dpm（%）

と考えて良い。なお，ここでは Jul. 24, '98 から May 13,'99 年までのおよそ 1 年間の自然壊変を考慮していない。

② 手順

原液をほぼ 100 倍に希釈して使用する。容器は，バックグラウンドベンゼン inactive benzene で洗浄済みの 20ml glass vial を 2 個 (A, B) 使用のこと。まずは実験室のエアコン，換気扇を停止する。

i A 液の作成

1. 20ml glass vial A を計量し，これを風袋とする。これ以降，ゼロクリアはしない。
2. 3ml 注射器で 6 回，infinity pure benzene を計 18.00ml 計量し，vial に追加する。
   →最終的な重量（a1 g）を記録する。
   → ^{14}C スタンダード原液を入れる直前に再度，秤量値を見る（a1'g)。
3. 引き続き, ^{14}C スタンダード原液から, マイクロピペットを使って 2.00ml を計量(a2g)。
   →すぐに，蓋をして，ゆっくりとミックスする。

ii B 液の作成

4. 次に，20ml glass vial B を計量し，これを風袋とする。これ以降，ゼロクリアしない。
5. 3ml 注射器で 6 回，infinity pure benzene を計 18.00ml 計量し，vial に追加する。→最終的な重量 (b1 g) を記録する。→ ^{14}C-A 液を入れる直前に再度, 秤量値を見る (b1'g)。
6. 引き続き，^{14}C-A 液から，マイクロピペットを使って 2.00ml を計量（b2　gram)。→すぐに，蓋をして，ゆっくりとミックスする。

当日，使用しない場合には，18℃冷凍庫に保管。

なお，この過程を記録するエクセルの表 1 を次に示す。この表で上段は A 液，下段は B 液用で，それぞれ 10 倍に薄めてあわせて 100 倍希釈になる。20 倍ごと薄めて 400 倍にする場合は，バックグラウンドベンゼン 19ml とスタンダード 1ml にすることもできる。上段，下段いずれも同様の構造になっていて，たとえば，a1，a1’，a2 はそれぞれバックグラウンドベンゼン 18ml 滴下，stdC14 滴下前の液重の再読，stdC14 滴下直後の読み値を入力することになる。液の追加過程で空のバイアル重計測後以外はゼロクリアしない。

表　14C スタンダード原液から希釈溶液を作成する過程の記録表

std C14 溶液作成法

	A	B	C	D	E
9	作成日	13.May.99			
10	A液の作成、作成日				
11		容 量 ml		秤量値の読み	備 考
12	infinity pure benzene	1ml×18回	a1	15.2666	18ml滴下直後
13			a1'	15.2620	std C14滴下直前
14	std C14 原液	1 ml ×2回	a2	16.9206	
15		総重量	T-A	16.9206	g
16		infinity pure benzene 重量	IPB-A	15.2620	g
17		std C14 原液重量	STD-A	1.6586	g
18	(STD—A g*5.01*105 dpm/g)/T-A g				
19	49109.3 dpm/g				
20	B液の作成、作成日	13.May.99			
21		容 量 ml		秤量値の読み	備 考
22	infinity pure benzene	3ml×6回	b1	15.4494	18ml滴下直後
23			b1'	15.4446	C14-A滴下直前 注1
24	C14-A溶液	1 ml ×2回	b2	17.1466	
25		総重量	T-B	17.1466	g
26		infinity pure benzene 重量	IPB-B	15.4446	g
27		C14-A溶液重量	STD-B	1.7020	g
28	(STD-B g*C14-A溶液濃度 dpm/g)/T-B g				
29	4874.7 dpm/g				

引用文献

網干善教・木庭元晴・米田文孝編，2000.　畿内およびその周辺の考古遺物・遺跡の空間的・時系列的データベース作成 -- 考古編年による放射性炭素年代軸の確立 --. 平成 8 年度～ 11 年度科学研究費補助金（基盤研究 (A)-(2)）研究成果報告書，83p.

木庭元晴・網干善教・米田文孝，2000.　関西大学年代測定室のベンゼンー液体シンチレーション法による放射性炭素年代測定法 III：　液体シンチレーション計測の実際 .　関西大学文学論集，Vol. 50, No. 2, pp. 97-127.

木庭元晴・網干善教・米田文孝 , 2003. 関西大学年代測定室のベンゼンー液体シンチレーション法による放射性炭素年代測定法Ⅳ：　放射性炭素年代の計算過程とその較正年代への変換 .　関西大学考古学研究室開設五〇周年記念　考古学論叢，pp.1303-1329.

Ambrose, S.H. and L.Norr,1993.　Experimental evidence for the relationship of the carbon isotope ratios of whole diet and dietary protein to those of bone collagen and carbonate.　In Prehistoric Human Bone Archaeology at the Molecular Level (J.B. Lambert and G. Grupe, eds.) Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-37.

Gupta, S.K. and H.A.Polach,1985.Radiocarbon Dating Practices at ANU.　Handbook of Radiocarbon

Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, Canberra, 173p.

Koba, M., 2000. Improved results using higher ratios of scintillator solution to benzene in liquid scintillation spectrometry. Radiocarbon, Vol. 42, No. 2, pp. 295-303.

Polach, H., J. Gower, H. Kojola, and A. Heinonen, 1983. An ideal vial and cocktail for low-level scintillation counting. In: Advances in Scintillation Counting, eds S.A. McQuarrie, C. Ediss, L.I.Wiebe, University of Alberta Press, pp. 508-525.

Mestres, J.S., J.F. Garcia, and G. Rauret, 1991. The radiocarbon laboratory at the University of Barcelona. Radiocarbon, Vol. 33, No. 1, pp. 23-34.

Stuiver, M. and P.Reim,1986-2005. http://www.calib.org/

Ⅱ　粒度分析のための乾式篩別・ピペット法とレーザー回折法の比較

はじめに

レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2200（島津製）が，2006 年度に関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センターに導入された。

レーザービームを粒子に照射すると，その粒子からは様々な方向に，様々な形で回折・散乱光が発せられる。レーザー回折式粒度分布測定装置ではこの回折・散乱光のパターンをいくつかのセンサによって観測し，粒度分布を求めている。つまり，求めているのはあくまでも光強度分布パターンであり，実際の粒径とは必ずしも一致しない。そのため，本装置によるレーザー回折法の結果を評価するために，乾式篩別・ピペット法の結果とを比較検討した。

レーザー回折法では 1mm より細粒部が対象になる。ところが，堆積物には普通 1mm 以上の粒子も含まれているので，レーザー回折法で計測出来ない粒度径は乾式篩別法で計測する必要がある。この二種類の粒度分析法で得られた粒度分布の合成法をここに示す。また，前処理によってレーザー回折法による粒度分布結果にどういう変化が起きるのか，比較検討した。

1　方法

堆積粒子は，礫，砂，シルト，粘土と区分される。地球科学では，径 2mm（-1 φ）以上が礫，径 2mm 未満～ 62.5 μ m（4 φ）が砂，62.5 μ m 未満～ 3.906 μ m（8 φ）がシルト，3.906 μ m 未満が粘土と区分される。ここで粒径値に続くカッコ内の数値はφ単位（d mm=$2^{-\phi}$）で，つまりφ値が大きいほど粒径は小さくなる。

乾式網篩法は通常 44 μ m（4.5 φ）より粗粒側を対象とする。それゆえ，礫と砂は乾式網篩で篩別することが出来る。これより細粒のものについては，ピペット法を使用してきた。ただし，ピペット法の基幹となるストークス則は 2 μ m（9 φ）までに限定される。

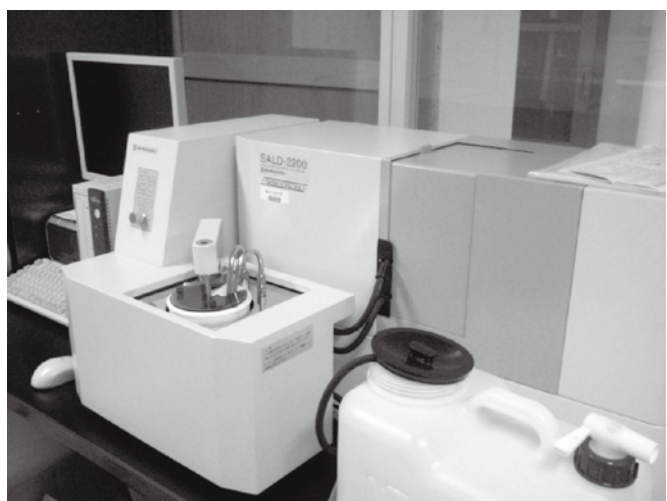



図 1　島津製レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2200

乾式篩別法またはピペット法でも，

あるいはレーザー回折法であっても，砕屑粒子に付着している有機物を取り除く前処理が必要である。今回使用した試料は木庭（2005）がインドのヒンドスタン平原の氾濫原から採取したものである。有機物除去のために130℃に設定（実質の水温は約80℃）したホットプレート上で，6％過酸化水素溶液として計20時間ほど処理した。次に，粒子を分散させるため，ヘキサメタリン酸ナトリウムを試料に対して0.1vol％になるように加えた。

レーザー回折式粒度分布測定装置の測定範囲は1000～0.03 μ m（15.2 φ）である。1 mmより粗粒なものを取り置く必要があるので，試料を1 mm金篩（湿式）に通した。更に，本装置で測定可能な最大試料重（乾重）は経験上およそ0.09gであるため，有機物処理後0.09g以下になるように0.1gほどを元試料から分取する必要がある。試料投入口（サンプラ部の分散槽）に注げる水分は50ccほどなので，過酸化水素処理をする過程で増えた水量はホットプレート（設定温度130℃）で煮詰め，水分を30cc～50ccにした。この時，乾煎り状態になると試料が変質する恐れがあるので，注意が必要である。測定試料の分散槽への投入直前には，50ccビーカーに入れた試料液を十分に分散させるため，約5分間，超音波洗浄器にかける。

測定のための散乱光強度は70％まで，かつ吸光度0.200までが最適とされているが，散乱光強度が100％を超えていなければ吸光度が0.200を超えていても適切に測定することが可能である。なお，使用反射率は1.60-0.10 i とし，珪砂の反射率に近いものを使用している。

2　乾式篩別・ピペット法とレーザー回折法の対応関係

インドのヒンドスタン平原から採取した氾濫原堆積物の4試料（Locs. 029，038，048，052）についての結果を以下に示す。

乾式篩別・ピペット法とレーザー回折法の分析結果を重ねて表示している。ピペット法では9 φより細粒のものは計測出来ないので，右端の値が大きく跳ね上がっている。

乾式篩別・ピペット法の階級区分については，乾式篩別の粒径は1 φ刻み，ピペット法の粒径は概ね0.5 φ刻みになっている。一方，レーザー回折法の粒径はより細かく0.3 φ刻みであり，図3では表1のように近接の粒度階をまとめて乾式篩別・ピペット法の粒度階にあわせている。

図2ではレーザー回折法と乾式篩別・ピペット法ではモードが同じφ値のところに見られるだけだった。図3ではレーザー回折法の粒度分布を乾式篩別・ピペット法の粒度階に合わせ，さらに粒度分布を0～9 φに限定している。両曲線の面積は当然ながら一致し，Locs. 029，038については見かけ上，より類似した分布を示している。

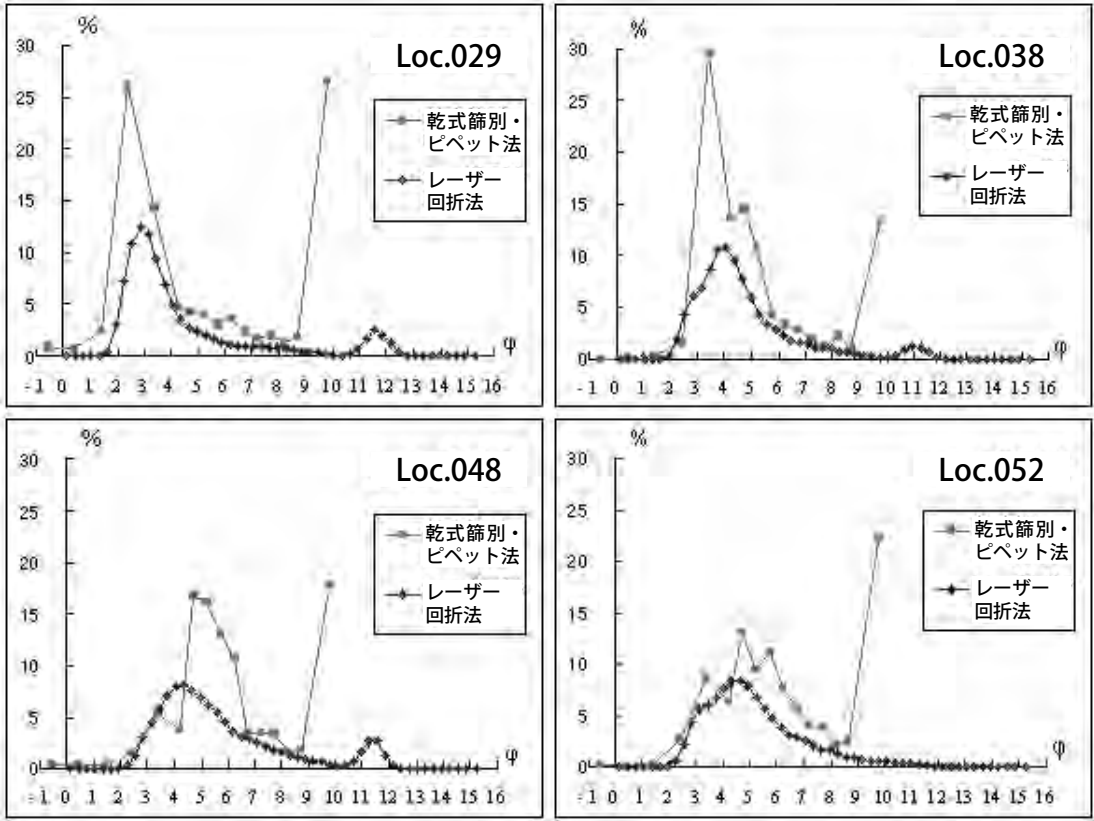



図２　乾式網篩・ピペット法とレーザー回折法の粒度分布
■は乾式篩別とピペット法の結果（木庭・青山　2005），◆はレーザー回折法の結果。

乾式篩別・ピペット法		レーザ回折法	
粒度階（μ m）	φ値（平均）	粒度階（μ m） （上限値）	φ値（平均）*
1000 ～ 500	0.42	1000 811.975 659.303	0.38
500 ～ 250	1.42	535.337 464.680 352.949 286.586	1.38
250 ～ 125	2.42	232.700 188.947 153.420	2.48
125 ～ 62.5	3.42	124.573 101.150 82.131	3.39
62.5 ～ 44.2	4.23	66.689 54.149	4.18
44.2 ～ 31.3	4.73	43.968	4.89
31.3 ～ 22.1	5.23	35.701 28.988	5.08
22.1 ～ 15.6	5.73	23.538 19.112	5.68
15.6 ～ 11.0	6.23	15.518 12.601	6.28
11.0 ～ 7.8	6.73	10.231	6.75
7.8 ～ 5.5	7.23	8.308 6.746	7.18
5.5 ～ 3.9	7.73	5.477 4.447	7.78
3.9 ～ 2.8	8.22	3.611	8.26
2.8 ～ 2.0	8.70	2.932 2.381	8.68

表１　乾式篩別・ピペット法とレーザー回折法の粒度階の対応関係

＊例えば，0.38 φについては（1000 ＋ 535.337）／2 ＝ 0.7676685 μ m の値をφで表したもの。

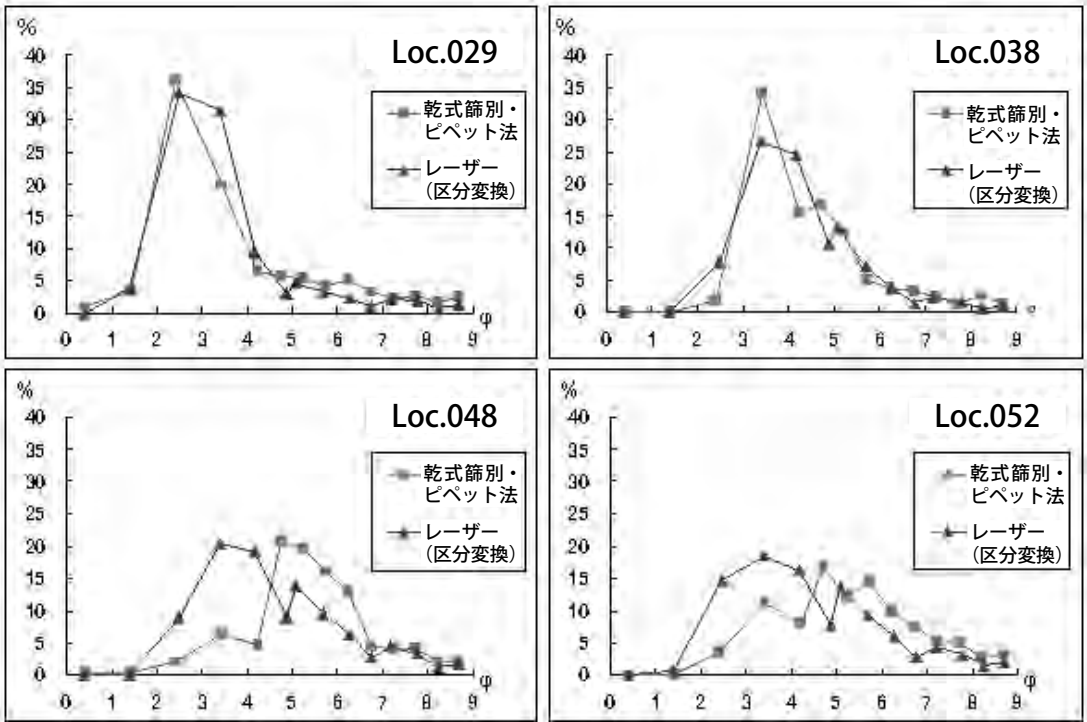



図３　レーザー回折法の結果を乾式篩別・ピペット法の粒度階に合わせた頻度分布の比較

■は乾式篩別･ピペット法の結果をまとめたもの，▲は乾式篩別･ピペット法で使用した粒度径に合わせたレーザーの値。ここでは粒径分布を０～９φに限定している。

表２　両法による４試料の平均，標準偏差，歪度，尖度の比較

Loc.029

φ	乾式篩別・ピペット法	レーザー回折法
平均	3.949	3.727
標準偏差	1.878	1.495
歪度	0.847	1.479
尖度	2.838	4.787

Loc.038

φ	乾式篩別・ピペット法	レーザー回折法
平均	4.612	4.461
標準偏差	1.338	1.205
歪度	1.001	1.016
尖度	3.846	4.268

Loc.048

φ	乾式篩別・ピペット法	レーザー回折法
平均	5.470	4.806
標準偏差	1.295	1.462
歪度	- 0.004	0.655
尖度	4.094	2.922

Loc.052

φ	乾式篩別・ピペット法	レーザー回折法
平均	5.451	4.694
標準偏差	1.490	1.562
歪度	0.110	0.569
尖度	2.735	2.761

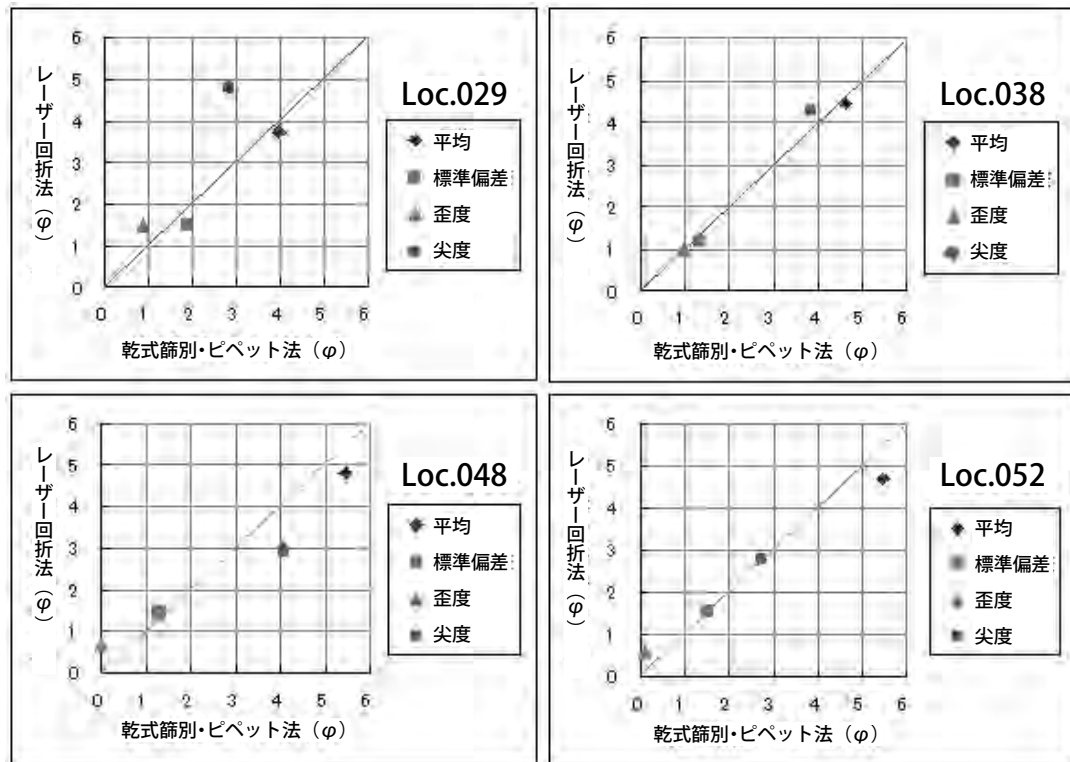



図４　両法による４試料の平均，標準偏差，歪度，尖度の比較（散布図）

両試料について開二乗検定を行うと，Loc. 029 では棄却域５%での Z 値 14.07 に対して χ^2 値 13.26，Loc. 038 では同じく Z 値 14.07 に対して χ^2 値 28.24 であった。

４試料について，両法の φ スケールでの平均，標準偏差，歪度，尖度を表２に示し，これから散布図を作成した（図４）。

図４では，４試料とも１～３次のパラメータ（平均・標準偏差・歪度）ではほぼ一致しているが，Loc. 029 および Loc. 048 で４次のパラメータ（尖度）がずれている。図３で，粒度分布が比較的合っているのは，前述のように Loc. 029 および Loc. 038 であった。

木庭・青山（2005）で使用した乾式篩別の粒度階は，試料重とピペット法との関係から数少ない。そのため，Loc. 029 をより細かい粒径の篩（平均で 0.41 φ 刻み，11 粒度階）を使用して篩別し直し，レーザー回折法の分析結果と比較した。レーザー回折法による粒度径との乾式篩別法による粒度階の対応関係を，表３に示す。

Loc. 029 の 11 粒度階での乾式篩別法とレーザー回折法の頻度分布の，乾式篩別の粒度階に限定した範囲内での比較を図５に示す。これによると，乾式篩別とほぼ同じ結果がレーザー回折法でも得られている。Loc. 029 の前述の開二乗検定結果は，棄却域５%で Z 値 14.07 に対して χ^2 値 13.26 であったが，図５のように乾式篩別法の階粒階数を増やし，レーザー回折法と乾式篩別法の分析粒度階の差を小さくすると，棄却域５%で Z 値 9.49 に対して χ^2 値：5.85 となり，改善された。

表３ 11 粒度階での乾式篩別法とレーザー回折法の粒度階の対応関係（Loc. 029）

乾式篩別による粒度径		レーザ回折式粒度分布測定装置による粒度径	
粒子径（μ m）	φ値（平均）	粒子径（μ m）（上限値）	φ値（平均）
1000 ～ 850	0.11	1000	0.14
850 ～ 500	0.57	811.975 659.303	0.57
500 ～ 355	1.23	535.337 434.680	1.17
355 ～ 300	1.61	352.949	1.64
300 ～ 250	1.86	286.586	1.95
250 ～ 180	2.22	232.700	2.25
180 ～ 150	2.60	188.947	2.55
150 ～ 106	2.97	153.420 124.573	2.97
106 ～ 75	3.47	101.150	3.45
75 ～ 63	3.86	82.131	3.75
63 ～ 45	4.21	66.689 54.149	4.18

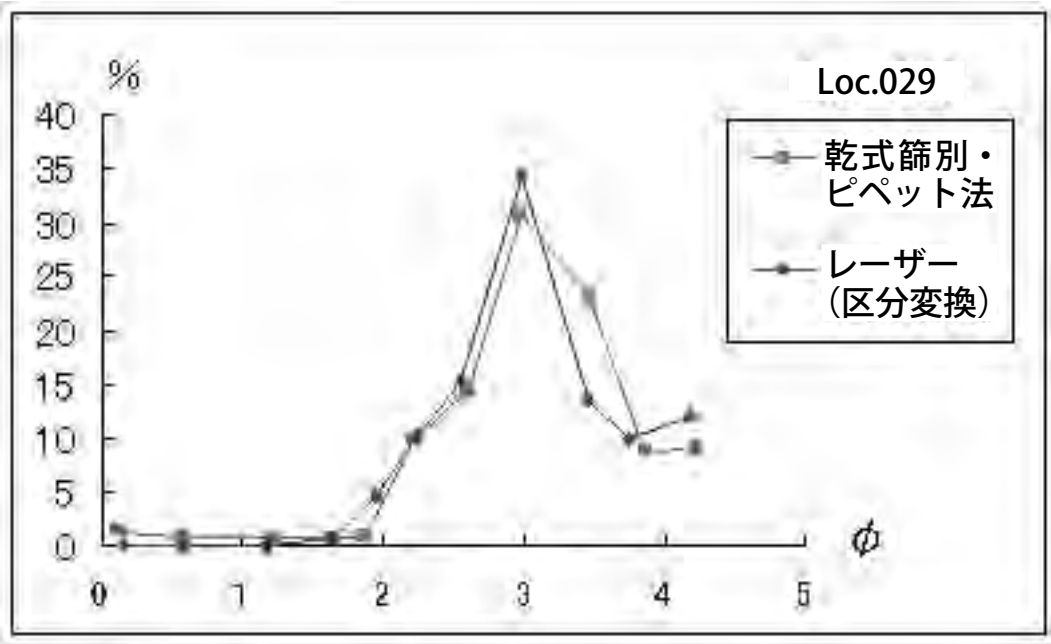



図５　11 粒度階での乾式篩別法とレーザー回折法の頻度分布（Loc. 029，0 ～ 4.5 φ）
両法の粒度階の対応関係は表３に示す。

3　レーザー回折法の認識可能範囲

レーザー回折法の粒度分布を見ると（図２）０～２ φ付近の粗粒部で堆積粒子は頻度０を示している。しかしながら，乾式篩別・ピペット法では Loc. 029 などのようにプラス値を示している。粒度分布を求める手法として直接的な乾式篩別法を使って，レーザー回折法の結果を，次に評価する。

前章で，乾式篩別の篩の数を増やすことで，レーザー回折法の粒度階を再編した粒度分布に近づいた。この試料（Loc. 029）は全ての試料が 1 mm 未満であり，レーザ回折法の測定範囲の中に入る。とはいえ，通常，試料には０ φより大きい粒子を含むものが多い。そこで，０ φで試料を２区分するという手法を想定したモデル実験をした。

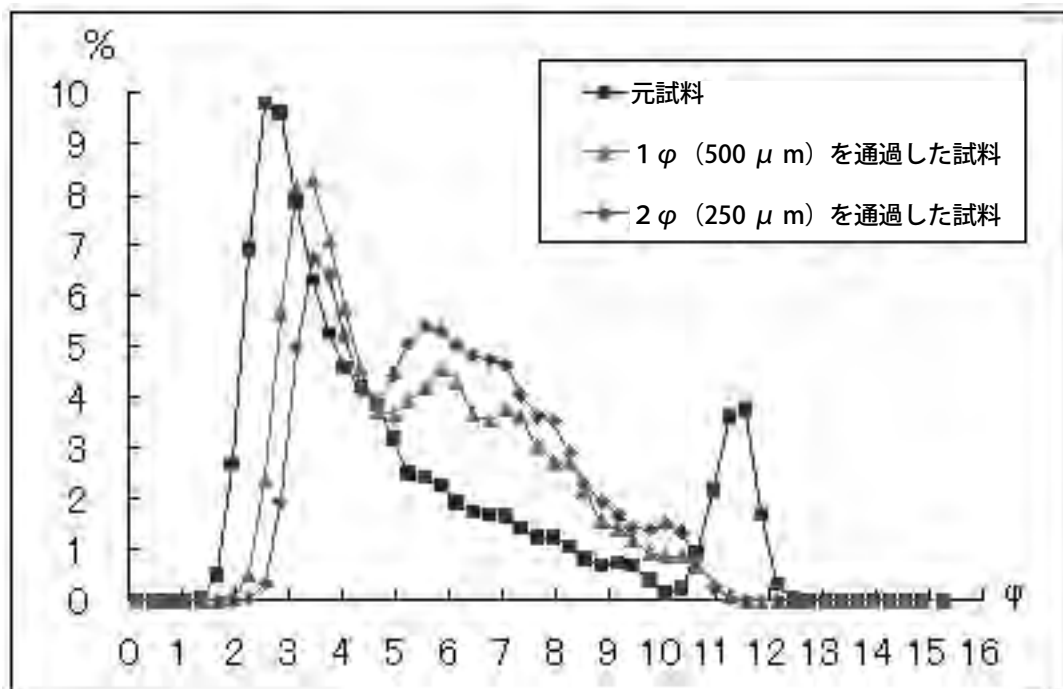



図６　同一試料を前処理した後にそれぞれ０ φ，１ φ，２ φ篩を通過した試料の粒度分布
試料はインドの氾濫原試料の一つである。元試料の粒子は全て０ φ以下。

元試料と，元試料を１ φ（500 μ m）の篩にかけて通過した試料，元試料を２ φ（250 μ m）の篩にかけて通過した試料のレーザー回折法粒度分布を求めた（図６）。元試料については全試料が 1 mm（０ φ）以下である。元試料を１ φの篩にかけて通過した試料について粒度分布を見ると，1.95 φから検知している。１ φより細粒部についても，頻度分布の曲線の立ち上がりが細粒部にシフトしており，2.5 φ付近のモードについても細粒部にシフトしている。元試料を２ φ篩にかけて通過した試料についても，１ φを通過した試料と同様の傾向が見られる。モード値も右にシフトしながら，減少している。更に 4.5

～ 10 φ付近に新しいモードが現れ，2 φ付近のモードより成長している。つまり 2.5 φ付近のモードが細粒部にずれている。

スクリーニングすることによって，モードに位置がより細粒部にシフトし，頻度値も減少し，それに合わせて 4.5 ～ 10 φの頻度が増大している。一般に，0 φの篩にかけて通過したものをレーザー回折法に供するならば，0 φより大きい粒子を含む試料について正しい結果が得られなくなる。なお，1 mm より粗粒な粒子を含む試料についても検討する必要がある。

4　前処理による粒度分布の変化

ここでは，桑原遺跡（茨木市）から得た無層理堆積物を使って前処理の効果について論じる。桑原遺跡の堆積環境については，別途，木庭ほか（2007）に示されている。

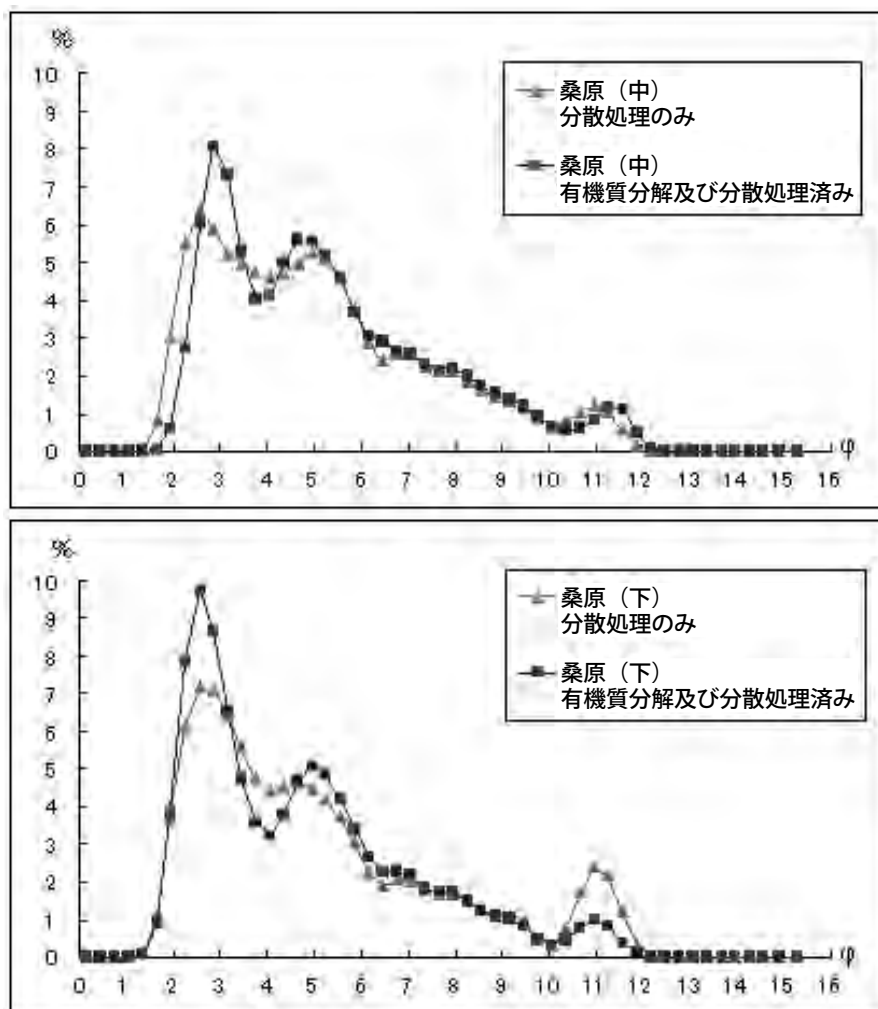



図７　桑原遺跡から採取した試料の前処理効果
試料採取位置ごとの頻度分布。（中）・（下）等の表現は，ブロック試料中の上下位置を示している（木庭ほか，2007）。■は分散処理のみ，▲は有機質分解および分散処理済。

桑原遺跡試料２種（(中)・(下)）のレーザ回折法の結果を図７に示す。(中)・(下）等の表現は，ブロック試料中の上下位置を示している。分散処理のみの試料については有機物分解のための過酸化水素処理をしていない。頻度分布は両試料とも前処理の有無にかかわらず 1.3 ϕ 付近から急激に立ち上がり，2.5 ϕ，5 ϕ および 11 ϕ の３つのモードがある。前処理を行うことで，両試料とも全体的にわずかにモードがずれており，2.5 ϕ，5 ϕ の二つのモードがよりシャープになっている。

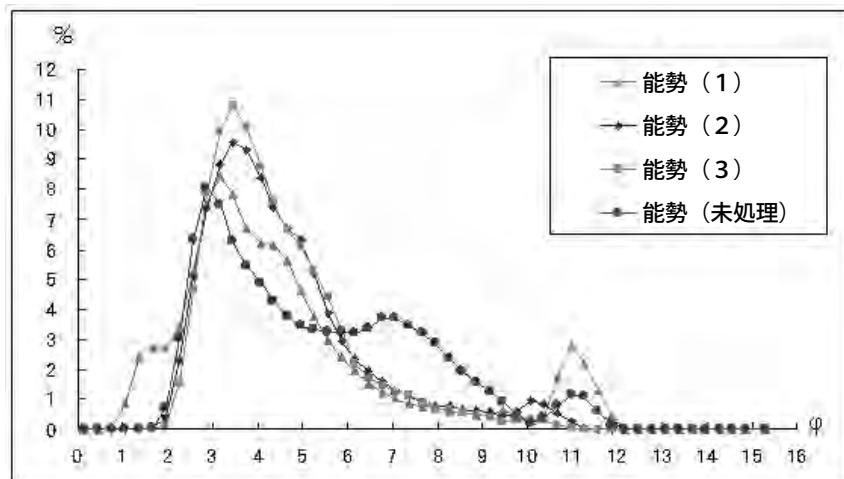



図８　能勢町で採取した火山灰試料の前処理効果

採取試料の頻度分布。(1) は試料中下部層，(2)(3) は上部層（木庭ほか，2007）。前処理については，（未処理）は分散処理のみ，(1) ～ (3) は有機質分解および分散処理済。

次に，能勢町の大阪府立総合青少年野外活動センター内で採取した火山灰についての結果を図８に示す。採取地の堆積環境については，別途，木庭ほか（2007）に示されている。

採取したブロック試料から能勢 (1) ～ (3) の３点を採取し，うち１点は前処理効果を確かめるために２分割した。採取位置については記載を失念してしまったため確かではないが，能勢 (1) が下部層，能勢 (2)，(3) が上部層と判断される。

同じ上部層から採取した能勢 (2)，(3)（有機質分解および分散処理済）と，同じ上部層から採取した未処理試料（分散処理のみ）を比較すると，この未処理試料で見られる７ ϕ を中心とするモードが能勢 (2)，(3) では消失している。

これは前処理によって有機質ではない鉱物の分解が生じた可能性がある。試料に鉱物レベルでの変化が生じたのか，今後検討する必要がある。

５　小結

１mm 以下の試料について，乾式篩別・ピペット法とレーザー回折法の粒度分布は大きく異なるように見えるが，乾式篩別の階数を多くし，更に粒度階級を合わせればほぼ同じ

結果が得られた。

堆積物には普通 1 mm 以上の粒子も含まれているため，レーザー回折法で分析するならば０φより細粒の篩にかける必要がある。しかし，篩で試料を２区分することによって，粒度分布に大きな変化が生じる。このことは，１mm より粗粒な粒子を含む試料についても検討する必要がある。粒度分析の前処理についても，その効果を確かめた。しかし前処理によって試料にどういう変化が起きたのか，その意味を検討する必要がある。今後，前処理をした試料と前処理をしていない試料を鏡下観察，および X 線回折法によって，前処理前後で試料自体の成分が変化していないかどうかを検討したい。

本報告は，影山ほか（2006）の口頭発表を発展させたものである。

参考文献

木庭元晴・白澤武蔵・千葉太朗・影山陽子・佐藤ふみ，2007．大阪府に見られる二三の無層理層の堆積環境─X 線撮像とレーザ回折粒度分析から─．『関西大学博物館紀要』第 13 号，pp.1-18.

木庭元晴，2005．ガンジス中流域のレス性堆積物の発見．『インド共和国マヘート（舎衛城）遺跡の研究－王宮地区の調査－　平成 14 年度～ 16 年度科学研究費補助金（基盤研究 (B)(2) 海外学術調査）研究成果報告書，関西大学文学部考古学研究室，pp.67-77

木庭元晴・青山千彰，2005．ピペット法による粒度分析：再考．『関西大学博物館紀要』第 11 号，pp.1-19.

影山陽子・木庭元晴・白澤武蔵・貝柄徹・佐藤ふみ，2006．粒度分析のためのレーザー回折法とピペット法の比較．関西大学 史学・地理学会 2006 年度大会 関西大学千里山キャンパス（12.2）.

英文タイトル：Estimation of the laser–diffraction grain analysis using the dry–and pipette–, methods.

Ⅲ　考古遺跡産泥質堆積物のＸ線像から検出された人的擾乱

はじめに

考古遺跡には「無層理」堆積物が多く見られる。堆積学的情報のうちで層理は最も重要な情報と思われるが「無層理」と規定してしまうと次の環境解析が難しくなる。この問題意識からブロック試料のＸ線撮像を実施して従来「無層理」層とされてきたシルト層から層理をすでに見いだしている（木庭ほか，2007）。

考古遺跡ではシルト層が広汎に分布するので，シルト層の層理の擾乱から生物的擾乱のうち，特に人的擾乱を検出することが可能になると木庭ほか（2007）は示唆したが，これを適用したのが本報告である。試料は二つの考古遺跡から現地調査員のご協力を得て採取した（図 1）。近畿最古の水田跡をもつ池内遺跡（松原市）からは，縄文晩期～現在に至る一つの断面試料を採取することができた。この断面でも，細粒層は「無層理」相を示している。畑・水田跡などを含むとされる層位のブロック試料についてここでは述べる。さらに，平城宮十条大路とされる下三橋遺跡（大和郡山市）道路側溝遺構堆積物の断面試料について述べる。後者の試料は樹脂を使用してこれまでと比べて薄くし，かつ実体視画像を作成し，層理識別精度を高めた。

未固結ブロック試料Ｘ線撮影に使用した装置は，島津製 X-ray TV system FI-30 である。撮影条件などは木庭ほか（2007）に示しているのでここでは省略する。ただ 1 試料当たりの撮影密度を木庭ほかで示しているよりも高くして鮮明度を高める工夫をした。

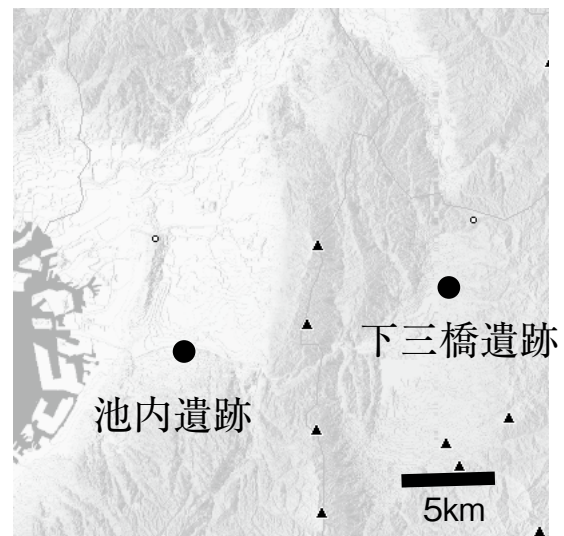



図１　ブロック試料を採取した遺跡（カシミールを使用）

1　池内遺跡試料

(1)　池内遺跡耕地遺構堆積物の地形的位置

大阪府松原市の池内遺跡で 2007 年 1 月弥生時代前期中頃（約 2,500 年前）の水田跡と「環濠」集落跡が発掘された。これは近畿地方最古の水田跡とされる東大阪・八尾の両市にまたがる池島・福万寺遺跡と同時期とみられている（大阪府文化財センター，2007）。

池内遺跡の地形的位置については，「南の丘陵から下り，東を瓜破台地，西を上町台地に挟まれた沖積地に位置」（大阪府文化財センター, 2006）するとされている。市原（1993）

や地学団体研究会大阪支部（1999）に示されている地質図や国土庁の地形分類図でも同様の認識である。

確かに沖積層が数メートルの厚さで堆積しているのであるが，三宅西遺跡や池内遺跡が立地する場は，沖積低地とは言い難い。というのは次のような理由からである。両遺跡は大阪層群からなる羽曳野丘陵と泉北丘陵の間の古い扇状地に接して立地する。この古い扇状地は，市原（1993）のより詳細な地質図では，中位段丘または低位段丘とされている。図 2 に示すように，この扇状地は海抜 30m ほどまでは下に凸の地形をなすが，海抜 20m と 30m の計曲線の間に描いた太い波線の部分で相対的な意味であるが比較的急崖をなしている。海抜 10m 付近に描いた細い波線付近でも多少の急崖をなしている。

細い波線のうち両遺跡が立地する西側半分は北に開く凹地をなしている。おそらく西半分の細い波線が示す崖は何らかの構造運動に基づくものである。そういう場所だからこそ，多少の沖積層が堆積しえたのであろう。巻頭図版 3 に示す露頭の最下部層 T には小倉氏((財)大阪市文化財協会)によれば AT 火山灰由来の火山ガラスが含まれる。それゆえ，この地の薄い沖積層の基盤は低位段丘堆積物からなる。古河内湾域は沖積面と言えるが，両遺跡が立地する場は古扇状地の先端部に対応するものと言える。その意味では，「洪積台地である河内台地の斜面から沖積地にかけての範囲に位置し，全面的に南から北に標高を減じる地形」（清水，2006，隣接する三宅西遺跡について）という表現は先の他の研究に比べてより適切と言えよう。

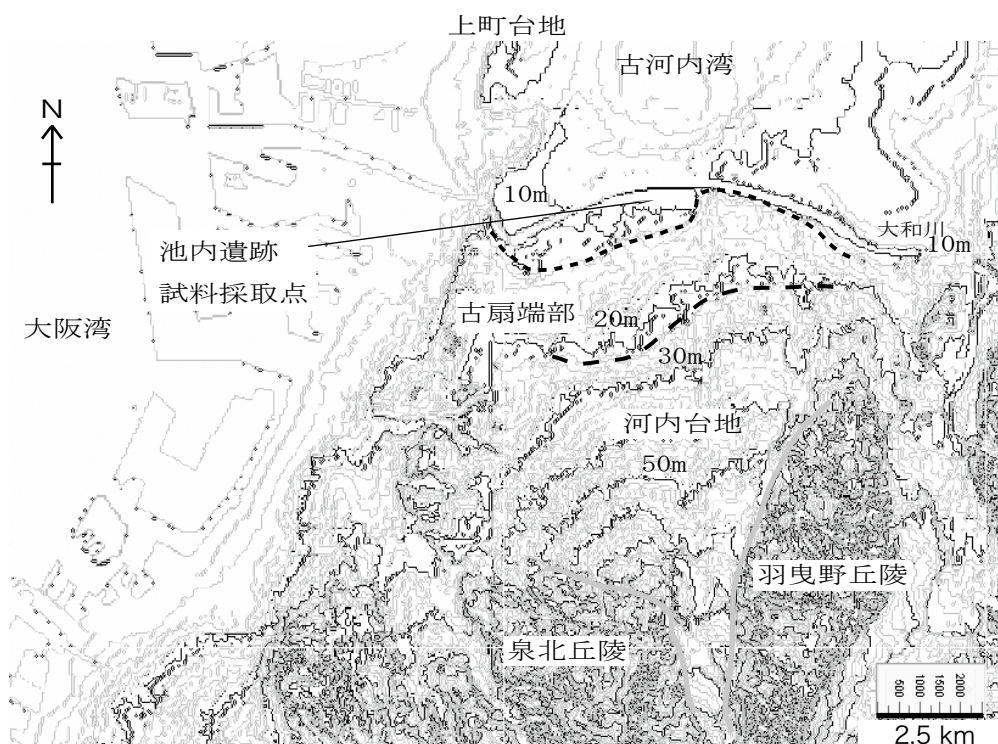



図 2　池内遺跡 2007 年 2 月ピットの地形的位置（カシミールを使用）

(2)　池内遺跡の2007年2月ピットの堆積環境

調査露頭を巻頭図版3に示す。この層準区分は平田洋司氏（大阪府文化財センター）と小倉徹也氏（大阪市文化財協会）によるものである。この断面には縄文前期から現在までの地層が想定されている。

前述のように，この場所は最終氷期またはAT火山灰の堆積にからむ扇状地性または風成堆積物が巻頭図版3のT層に対応する。この堆積前後で北落ちの陥没があって，この堆積場に小河川堆積物が現在まで数メートルの厚さで堆積することになる。S層準は土器対比から縄文前期～中期と考えられているので，TS層準の関係は不整合である。縄文前期～中期と考えられたS層準から鎌倉～江戸時代のB層準までほぼ2m厚について，20cm前後の洪水堆積層がいわば断続的に累加している。この間に小さなハイアタスは見られる。

なお，最終間氷期からフランドリアン海進がピークに達するのは，生駒山地と上町台地の間の河内湾では松田（1991）によればおよそ6000年前で，巻頭図版3の地層群の堆積時期はその後の海退と全く関係がないとは言い切れないが，層厚の点から海退と結びつけるには無理がある。

この地が堆積場であり続けるには，台地から沖積低地に向かう洪水由来の泥・砂礫の供給と堆積フロントの前進が必要となる。泥・砂礫を供給する環境として，台地の人為的山林破壊が考え得る。この根拠となるのは，池内遺跡とこれに隣接する三宅西遺跡に見られる樹齢100年を超える木々が多数，谷埋め堆積物に含まれている産状がある。

巻頭図版3に示す露頭の区分（現地観察時の記載）を次に示す。

A:　現代
洪水堆積物（砂）
B:　鎌倉時代～江戸時代（畑，田）
洪水堆積物（砂）
C:　平安時代（畑，屋敷跡）
D:　弥生時代前期と*洪水堆積物（砂）*
洪水堆積物（砂）（川の蛇行堆積物） F，H
J:　弥生時代前期（水田）
K:　縄文時代晩期（黒色粘土層）
洪水堆積物（シルト及び粘土） M
洪水堆積物（シルト及び粘土） O
P:　縄文時代後期（淡黒色粘土層）
洪水堆積物（シルト及び粘土） Q，R
S:　縄文時代前期～中期（淡黒色粘土層）

T:　低位段丘構成層

(3)　可視光画像

縄文晩期〜弥生前期（水田）遺構対応層（巻頭図版 3 の <4> 層）から採取した試料について報告する。この試料の上部は洪水堆積物で砂質であるため，その多くは崩れ去った。それゆえこの可視光画像（巻頭図版 4 左）は残ったブロック試料に当たる。

現地では下部の黒色部と上部の茶褐色部に分けることができたが，表面を削り出すと単純に分けることはむしろ難しい。巻頭図版 4 左画像では下部 10cm は黒色土を主としている。巻頭図版 4 左画像の最上部 5cm ほどは，他の部位と比べて白っぽく，下部 10cm との間の茶褐色層と不連続で層理を切り，砂質で微細な鉄の集積がみられる。黒い粒が 10 個前後，集中している部分が散見されるが，これは稲の茎の跡であり水田遺構と考えられる。

巻頭図版 4 で示している縄文晩期と弥生前期の境界位置は確かなものではない。ただ，ここで弥生前期とする層のうち，最上部層の下位部分は，植物根痕つまり多数の灰色の垂直またはこれに類する方向の砂質部分が見られ赤褐色を呈する。つまり，この場所は水田遺構層の下位の鉄集積層であったと考えられる。

縄文晩期層とした部位は，有機質シルトと砂の擾乱層である。有機質シルト，砂質部ともに楔状の分布を示し，地層は回転し，噴砂現象も認められる。地震以外に原因を求めることはできない。この擾乱は弥生前期層の堆積以前に形成されたものであることがわかる。弥生前期層とする部位には地震による擾乱は認められない。

(4)　X 線画像

ここでは可視光画像の弥生前期層のうち，上部について X 線画像を解読している（巻頭図版 4)。太い実線より上位の層は人工的擾乱層になる。その理由は上位層の太い波線を境に，細い実線で示した層理が急激に変化しているからである。

この X 線画像と可視光画像を比較すると，X 線画像の太い実線で示した人工的擾乱層の下限境界が可視光画像には表れていない。可視光画像がブロック試料の一断面を示すのに対し，X 線画像はこのブロック試料に見られる人工的擾乱層の下限の積算を表現していると考えられる。

2　下三橋遺跡試料

(1)　下三橋遺跡条坊側溝堆積物の産状と認定

平城京に係わる十条大路跡が出土した（大和郡山市教育委員会・元興寺文化財研究所，2007)。従来，京の南端とされていた九条大路より南側で道路跡が数ヶ所見つかっており，

十条大路の存在が確実視されていたが，大路遺構の確認は初めてである（図 3)。平城宮は遷都前の 710 年より前には，藤原京同様，十条で構成するよう作り始められたが，大幅な設計変更があった。つまり，十条目の条坊道路は埋められた。つまり，条坊周辺の状況から判断して西暦 730 年頃までに廃絶されたとされる。下三橋遺跡は奈良盆地北部に位置し，周辺の地質は主として砂層とシルト層の沖積層からなる。

本報告で示すブロック試料の採取位置を図 3 に示す。この場所は XT 調査区の北側溝で十条大路を南北に横断する形で設定されている。図 4 に本試料の採取状況を示す。頂部は写真でも明るい色に見えるが，オレンジ色を呈しており火山ガラスを含み火山灰と認定した。この層は数センチの厚さでこの XT 調査区に水平に分布していた。放置されたであろう耕地跡に降下および流入したことを示す。対応する噴火を現在検討中であるが降下年代は 710 年前後であろう。本試料の下部層は東側（図 4 では手前側）から西側に流れた掃流堆積物で構成されている。図 5 に示した断面はこの試料を溝方向（東西方向）に切ったものである。これを下三橋 XT 北側溝東西方向試料（表）としている。

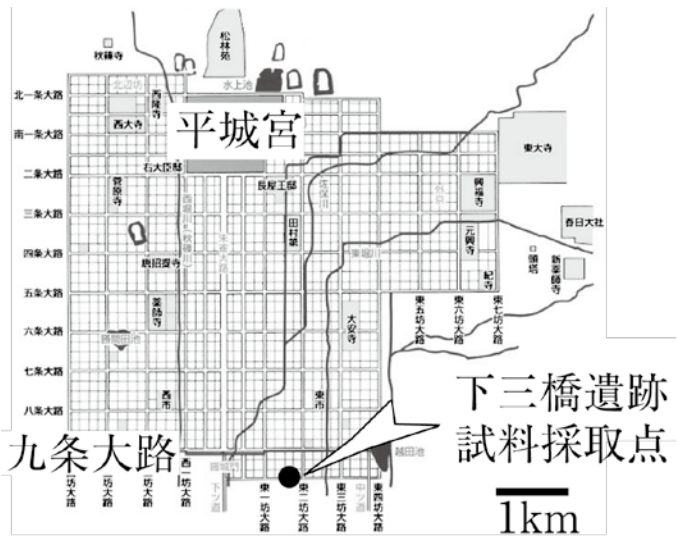



図 3　平城京条坊と XT 調査区の位置
大和郡山市教育委員会・（財）元興寺文化財研究所，2007 の図を使用

(2)　実体視可能な X 線画像

①ブロック試料の薄化と実体写真撮影

下三橋 XT 北側溝東西方向試料の表面の乾燥を確認した上で，速乾性ボンド［コニシ (株) 製 G-17 スプレー］を塗布した（七山・重野，1998)。最初は未固結堆積物の粒子が飛ばないように 1m ほど距離をおいて霧状に，表面がある程度濡れた状態になってからは，30cm ほどの距離から厚めに塗布した。速乾性ボンドを浸透させることで試料を薄くすることができる。この際，試料表面からおおよそ 1cm ぐらいの浸透が目安となる。ボンドの必要量は，試料の粒度によって規定され，粒度の粗いものや空隙率の高いものは，容易に浸透する。言い換

図 4　XT 調査区でのブロック試料採取

えれば，細粒試料は浸透量が少なく，固結の影響は表面薄くに限定される。この状態で約半日放置することになる。

固まった後，試料厚 8mm まで鎌で削る。そしてこの試料のハード X 線撮影を実施する。ただ，これまでとは違って，撮影イメージが 3 分の 2，言い換えると 66%が重なるように実施している。試料面またはこの延長面に対して，X 線束の中心軸を垂直にして撮影する。試料を移動する場合は，X 線の照射口と試料面の距離を一定にしなければならない。試料が厚いと試料は 3 次元性が高くなり，層理がより複雑になる。薄くしていけばいくほど，擬似 3 次元化が簡単で，隣接する試料イメージの統合も簡単になる。

② 実体写真から見える 3 次元構造

図 5 左には，下三橋 XT 北側溝東西方向試料（表）の可視光画像を示す。この試料の左側が東側に対応する。言い換えると，この像は北側から南側を見たものである。

最上部 1.5cm ほどが火山灰である。これは重鉱物および火山ガラス破片を含む。鉄分が多いのでオレンジ色に着色されたのであろう。この下位層が側溝堆積物であるが，最上部は上位の火山灰が浸透して薄いオレンジ色に見える。最上部以外は比較的白っぽい破片状のものと褐色成分が強い基質的部分に分けることができる。ここでは便宜上，白っぽい破片状のものを，土破片と呼び，周辺の褐色成分の多いものを基質と呼ぶ。

中央部の左と右に比較的大きな土破片がある。これより下位の 8cm 厚ほどの層は比較的乱れていないが小さな土破片を含む。中央部より上位の層には土破片が下位層より多く，何らかの層理が認められる。このブロック試料の下位には砂質の掃流堆積物があったが，運搬過程で崩れてしまった。

図 5 右に X 線画像とその解読結果の一部を示す。これによると可視光画像で中央部の左右にある土破片で層理を確認することができて，左右の土破片の層理方向は一致していない。つまり，一連の層の中央部が砕かれたものではない。

試料下部層には自然堆積の層理を見ることができる。これは左側から右側への流れの堆積物であることを示している。これは現場で確認した流れの方向と矛盾がない。この付近では現在，用水路化した小河川（幅 5m，水面は耕地面下 3m ほど）が東から西に流れ，農業用水路も同様の方向に流れている。

以上の解釈から，この試料について次のように考えることができる。この試料には見えないが砂質の掃流堆積物が東から供給された。そしてこの最上部層に当たるのがこの試料の下部である。砂質よりもより細粒，つまりシルト質ながら用水の流れがあって，人工的埋め立て土破片を取り込みながら比較的自然に堆積したのが下部層にあたる。中央部は土破片が大きく，人による直接の投棄にあたる層である。上部層の X 線像の解釈はまだ実施していないので確かなことは言えないが，可視画像から見ると，土破片を含みながらも何らかの流理構造が見えるので，人的投棄よりも投棄された後に流れによって堆積したものであろう。

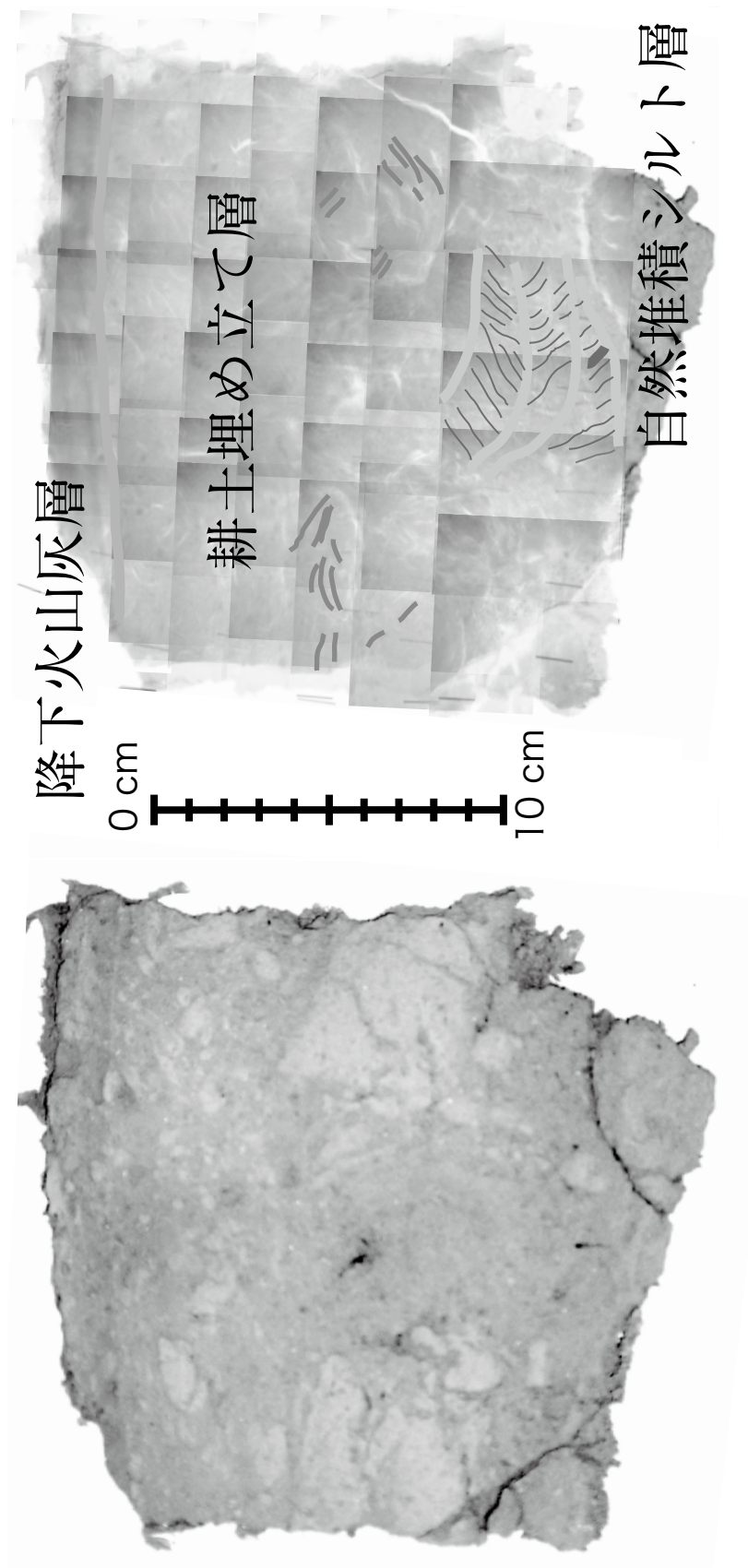
図 5　下三橋 XT 北側溝東西方向（表）試料の可視光画像と X 線画像

投棄された土破片であるが，X 線像の中部層に見られるように，左右のいずれも一つの土破片であっても層理の方向が異なるので，この土破片自体，人的擾乱を受けていると考えられる。つまり耕作土と考えられる。

図 6 には，隣接画像の一例を示す。今後，種々の分析を進める予定であるが，今回はこの一例を示すに留める。この場所は図 5 右の下部の自然堆積シルト層としている部分にほぼ重なる。図 6 で太い実線で示したものが最も深い層理を示す。実体視下では大きな崖を形成している。波線で示した線状構造は太い実線と高角度で交わるものである。これは太い実線のものほど連続性がなく，弧状になっている。細い実線で示した微細の線状構造も見られるが，これは前述の太い実線と同方向を示している。

実体写真から得られる 3 次元構造が堆積プロセスと如何に係わるのかは，今後の検討課題である。これまでの 2 次元統合写真で得られた堆積構造との関連については未だ検討していない。

3　小結

池内遺跡試料の弥生前期水田遺構相当層から得たブロック試料の人的擾乱について，X 線画像で識別することができた。下三橋遺跡のブロック試料についてはボンドスプレーを使って薄化することが可能となり，X 線画像中の層理の識別が容易になった。X 線撮像の重複範囲を 3 分の 2 にすることによって実体視が可能になり，層理の 3 次元分布が評価できるようになった。今後の地層解析には，この手法を生かすことが可能と考える。X 線画像で識別した細粒堆積物の堆積構造とこれを構成する粒子の粒度分布の関係については別途報告したい。本報告は，白澤・千葉ほか（2007），白澤・佐藤ほか（2007），白澤（2008MS）で発表した研究の一部である。

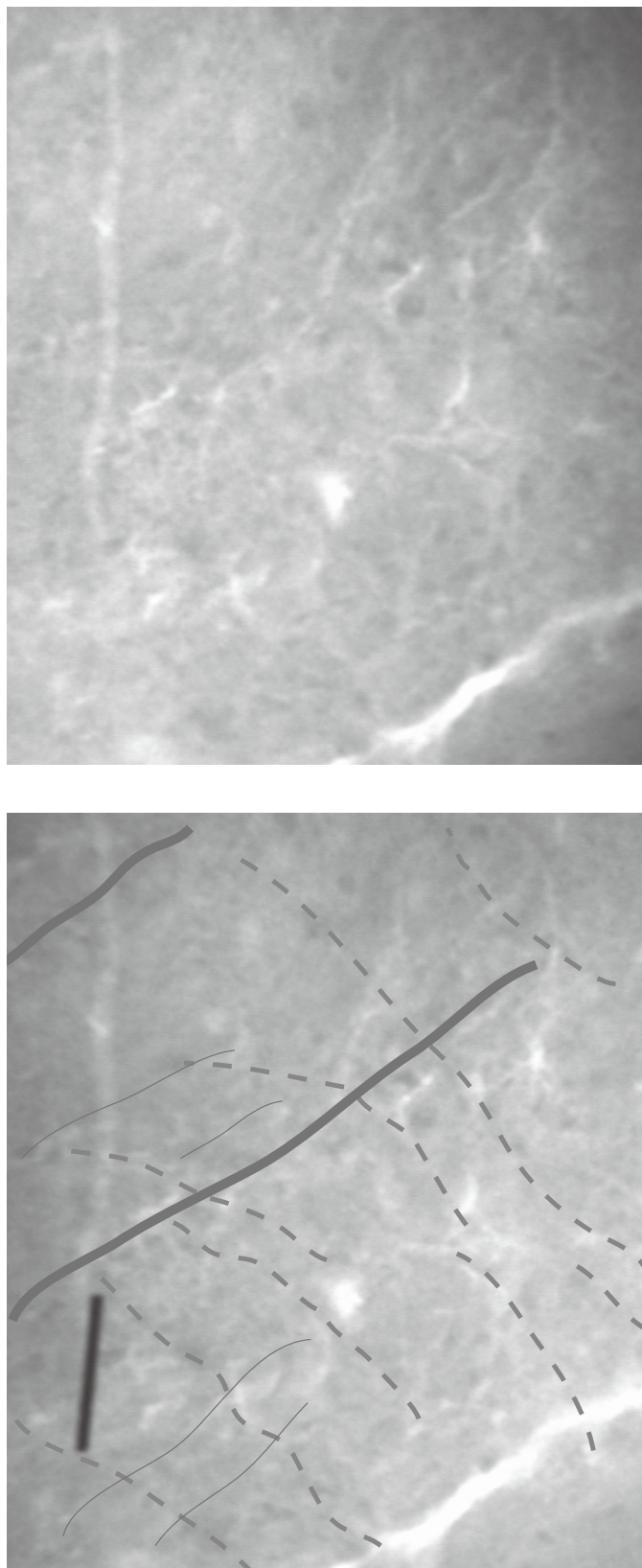



図 6　　実体写真から見える層理の 3 次元構造

参考文献

市原　実，1993.『大阪層群』, 創元社 , 340p.

大阪府文化財センター (財)，2006. 現地公開資料 20061219.

池内遺跡その２の弥生時代調査成果

大阪府文化財センター (財)，2007. 池内遺跡の発掘調査Ⅱ . 現地説明会資料 .

木庭元晴・白澤武蔵・千葉太朗・影山陽子・佐藤ふみ，2007. 大阪府に見られる二三の無層理層の堆積環境——X 線撮像とレーザー回折粒度分析から——. 関西大学博物館紀要，No. 13，pp. 9-25.

清水梨代，2006. 三宅西遺跡出土縄文時代後期中葉の北白川上層式土器について . 大阪文化財研究，No. 30, pp. 9-13.

白澤武蔵，2008MS. 近畿地方数カ所の考古遺跡にみられる細粒堆積物の堆積環境の復元 . 関西大学大学院文学研究科地理学専修自然地理学研究修士論文 .

白澤武蔵・千葉太朗・前野真慶・木庭元晴・影山陽子，2007. 考古遺跡 (大阪府) に広く見られる無層理堆積物の堆積構造と人的擾乱の認識 . 2007 年度地理科学学会春季学術大会広島大学東広島キャンパス .

白澤武蔵・佐藤亜聖・千葉太朗・木庭元晴，2007.　奈良県下三橋遺跡条坊側溝堆積物薄化試料の X 線像から得られた堆積構造 . 関西大学史学・地理学会 2007 年度大会関西大学千里山キャンパス .

地学団体研究会大阪支部，1999.『大地のおいたち』. 築地書館，224p.

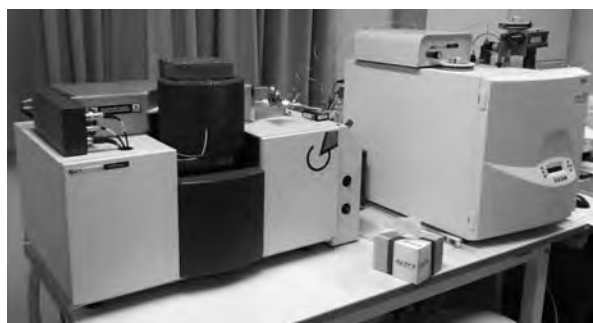
七山　太・重野聖之，1998. Lunch Box と速乾性ボンドを用いた未固結砂礫の定方位試料作成法 . 地質ニュース，523 号，pp. 52-56.

松田順一郎，1991. 大阪府鬼虎川遺跡の縄文時代埋没海岸地形とその堆積層 . 日本第四紀学会講演要旨集, No. 21, pp. 70-71.

大和郡山市教育委員会・(財) 元興寺文化財研究所，2007.　下三橋遺跡第 3 回現地説明会資料 .

Ⅳ　安定同位体比（δ^{13}C，δ^{15}N）計測の実際

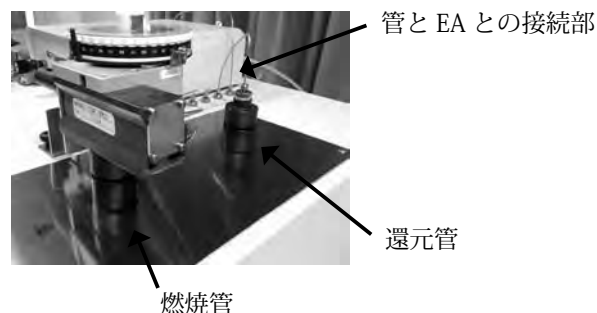
当センターでは，安定同位体比質量分析装置を設置している。本装置は安定同位体比質量分析計とその前処理装置である元素分析計からなる。安定同位体比質量分析計は GV Instruments 社製 IsoPrime，元素分析計は同社製 Euro EA3300 である。この機器では δ^{13}C，δ^{15}N，δ^{34}S，δ H/D（^{2}H）を微小なサンプル量で計測できる。精度は 0.1 ～ 0.3‰と高くないが，コンティニュアスフロー方式によって計測プロセスが簡易化されており，主な機器操作とデータ処理は Windows XP 用アプリケーション IonVantage で行なうため，操作が簡便である。

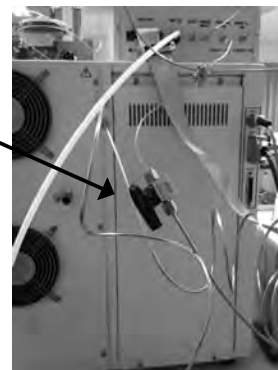
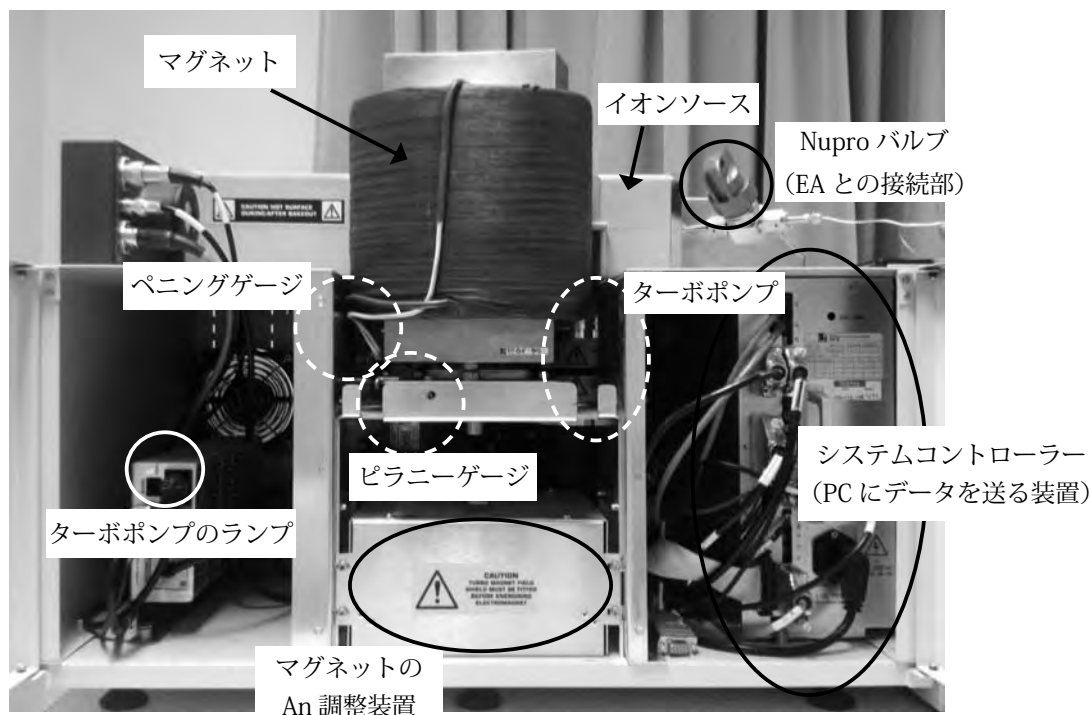
本章では，この機器を使用して実際に δ^{13}C，δ^{15}N を計測した際の手法について述べる。なお，機器の各部名称は日本で GV Instruments 社製品を取り扱っているジャスコインタナショナル株式会社による日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書による。

1　各部名称

左図，左側が安定同位体比質量分析計（以下 IsoPrime），右側が元素分析計（以下 EA）。

EA 上部のオートサンプラーから入った試料は，EA 内部で燃焼してガスになり，希釈装置（以下 Diluter），レファレンスガスインジェクターを通って IsoPrime に入っていく。

（1）EA 各部名称

① EA 上部（右側面から見た図）

② EA 背面

Diluter 用 He ガスのスイッチ。管に対して平行が ”on”（図は ”on” になっている）。C/N 計測時には Diluter を使用するので，”on” のままにしておくこと

（２）IsoPrime 各部名称

① イオンソース

イオン源のビームが散りやすい（ビームが取れない，ノイズが出るなど）状態になると，クリーニングが必要。表面を削り落とし，フィラメントの交換などを行う。これは専門知識が必要になるため，初回はジャスコインタナショナル株式会社に依頼すること。

② IsoPrime 背面のスピーディーバルブ

完全停止時からの立ち上げ時などに OPEN する。

③ IsoPrime システムコントローラーのリセット法

3-1．Source Off

・p.82，（２）① 1-1 参照。IsoPrime にガスが流れていない状態を指す。

3-2．各ソフトウェア終了

3-3．電源を切る

・システムコントローラー（IsoPrime 本体正面右側のドア内部にある銀色の電源ボックス）の右下に電源ケーブルがあるので，これを抜く。（IsoPrime 本体裏側のケーブルでも同じ）

3-4．抜いてから 1 秒後に差し込み直す

（注）電源は 240V，55 ヘルツ。

④ レファレンスガスインジェクター（左）とレファレンスガスボックス（右）

IsoPrime へレファレンスガスを送る接続装置。

4-1．ガスの略称

RG：レファレンスガス

RN：レファレンスガス（N_2）

N_2 は直接レファレンスガスインジェクターに入る

が，そのほかのレファレンスガス（CO_2，CO，SO）はレファレンスガスボックスを通ってからレファレンスガスインジェクターに入る。どのガスをレファレンスガスインジェクターに入れるかは，レファレンスガスボックスで調整する。

4-2．レファレンスガスインジェクター裏面

・下側に縦に三つ並んでいる金色の接合部が，上からRN(N_2)，RG，Heのレファレンスガスインジェクターへの挿入口。N_2とHはガスボンベから直接，RGはレファレンスガスボックスで設定したガスが流れてくる。

・中央部，横に三つ並んでいる管の挿入口は，一番左がEAからDiluterを通ってIsoPrimeへ試料ガスを送る管，中央がEAから直接IsoPrimeへ試料ガスを送る管（SO_2とCO用の管，詳細は次項），右がレファレンスガスインジェクターから外へ廃棄されるガスが通る管（レファレンスガスダクト）。

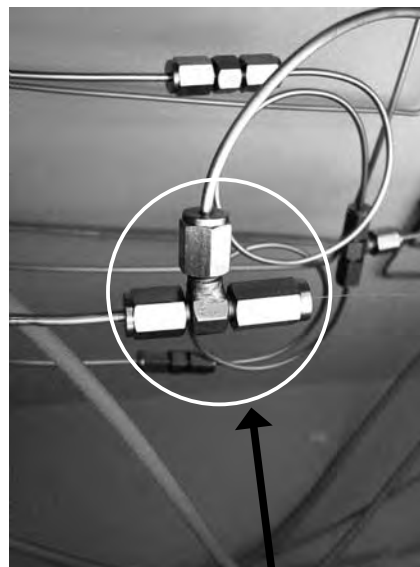
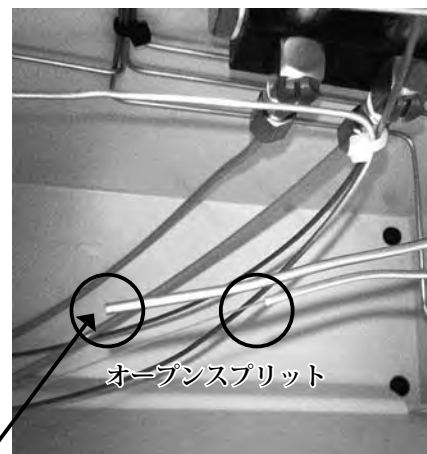
・レファレンスガスインジェクターから出て，何処にも繋がっていない管は，C/N以外（SO_2・CO用）の，EAとレファレンスガスインジェクターを繋ぐ管である。

4-3．管の交換方法

・EA上面のVENTのネジを弛めて，C/N用にDiluterに接続している管を外し，SO_2・CO用の管の先をVENTに接続する。

・レファレンスガスインジェクターのカバーを開ける。IsoPrimeに向かっているキャピラリーの反対部が，C/N用の太目の管の中に入っていっている（オープンスプリットになっている）ので，それを抜いて，SO_2・CO用の管に差し替える。

・オープンスプリットとは，Diluterからレファレンスガスボックスへ入っていく部分の，ガスの細い管からキャピラリー（より細い管）へ入っていく部分の仕組みのこと。太い管内を流れた気体の一部が細い管へ入り込むようになっている。溢れた分はそのまま廃棄，またはレファレンスガスダクトへ。管は1/16インチ，キャピラリーはサンプル用が100 μ id cap，レファレンス用が75 μ id cap。キャピラリーはガラス製なので取り扱いに注意すること。

4-4．レファレンスガスインジェクター内部

内部でオープンスプリットになっている。
上側は排気管

キャピラリー
図では見えにくいが，細い管が右の管へと入っていっている。

２　完全停止時（停電，または長期間使用しない時の完全停止状態）からの立ち上げ方法

（１）完全停止時からの立ち上げ

（日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書 p.25 も参照のこと）

①　周辺ユーティリティの準備

1-1．各ガスボンベの元栓，二次栓，二次栓の左側の小さい黒い栓を開ける

・He，CO_2，N_2 ── CN の場合

・He ガスのメインコックは通常 open，レファレンスガスは使わない時はメインコック off にする。

・He ボンベの左のゲージが 0.4Mpa になるように調節する。

1-2．停電後ならばブレーカー ON

1-3．コンプレッサーの電源 ON（電源スイッチは無し，コンセントを直接挿すだけ）

・コンプレッサーは本体附属の計器が 0.65MPa になると自動停止し，0.5MPa まで下がると再起動する。

・青コックから伸びるパイプの途中の黒いコック部（フィルターレギュレーター）は 0.4MPa に設定している。メンテナンスについては p.92，６測定終了後の終了方法／（１）測定終了後－翌日続けて測定する場合／⑤コンプレッサーの水抜きを参照。

・熱がたまるため，長期間運転のときは上のカバーをはずしたほうがよい。

1-4．ロータリーポンプの電源 ON

・電源は，側面の透明カバーで覆われた黒いスイッチ。

・オイルが温まるまで約 20 分待つ。（待ち時間中に次の作業に移る）

②　データ処理システムの起動

2-1．PC を立ち上げ

2-2．IonVantage 起動

・デスクトップの IonVantage ショートカットアイコンをクリックする。

・IonVantage，Inlet Method，Tune Page，Script message の各ウィンドウが立ち上がる（少し時間がかかる）。

③　EA 立ち上げ

3-1．電源を入れる（本体背面，コンセント直上）

④　IsoPrime 立ち上げ

4-1．電源を入れる

・電源スイッチは無し，コンセントを直接挿す。

4-2．ロータリーポンプが温まっていることを確認して，ターボポンプを立ち上げる

・Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Pumping を選択（チェックを付ける）。

4-3．直後に IsoPrime 本体裏のスピーディバルブ（黒い大きなバルブ，右図）を開く。

4-4．IP Turbo Speed が 100％まで上がる。

・この過程には数分かかる。

4-5．真空度（IP High Vac.）を確認

・徐々に上がる。真空度はそれを計測している機械の精度上，e^{-8} m bar（e-8 m bar と表示）以下に真空度が上がると計測不能になり，ERROR と表示される。

・レファレンスガスインジェクター（IsoPrime 本体の右側の縦長の装置）の He ガスのゲージは 0.6 ～ 0.7psi くらい（黒目盛，ネジは逆ネジ，つまり時計回りで増加）にする。

⑤　Source ON

5-1．Nupro バルブ（IsoPrime の青いバルブ）が閉じていることを確認。

・IP High Vac. が 5e-7mbar 以下になったら，なるべく早く次（5-2.）に進む。

・He を流していないと，真空度が上がりすぎ，IP High Vac. は ERROR 表示になる。

5-2．Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Source ON を選択（チェックを付ける）

5-3．安定を確認する

・Tune Page ウィンドウの一番下 Source Status が下がり，何度かバーが赤・緑と点滅した後，緑（数値 0.0）で安定する。

・Nupro バルブ close のときの Tune Page ウィンドウの Aquire Map の Major の値は e-11 ～ 12A くらいになっている。

〔注〕Tune Page ウィンドウの Default Display Map の IP High Vac. が約 1e-5 から下がらない場合は，大気が入ってきている可能性があるので，He キャリアーのフローを確認する。

（２）スタンバイ状態

（１）の行程を終了し，以下の４つを満たしている状態をスタンバイ状態と呼ぶ。

1．Nupro バルブが close（IsoPrime の青いバルブ，手動）
2．PC が立ち上がり，IonVantage が起動している
3．イオンソース ON（Source On にチェック）
4．ターボポンプ ON（Pumping にチェック）

電源を入れてから約半日〜一日程度はスタンバイ状態に置いておくほうが質量分析計は安定する。
その後，３　EA のセットアップに進む。

３　EA のセットアップ

（１）EA のセットアップ（日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書 p.10 も参照のこと）

①　IsoPrime がスタンバイ状態になっていることを確認

1-1．Nupro バルブ close（IsoPrime の青いバルブ，手動）
1-2．PC 立ち上げ，IonVantage 起動
1-3．イオンソース ON（Source On にチェック）
1-4．ターボポンプ ON（Pumping にチェック）

②　オートサンプラーの設置

2-1．固体の場合は CAP IRMS が設置済み
・通常１段のみ，真空度の関係で外さない方がよい。

③　EA 各種コンフィグレーションの準備

燃焼管，還元管，GC カラムを各測定種に応じてセットする。

3-1．燃焼管および還元管の内部構造
・日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書 p.36「12．反応管の内部構造および消耗品／ 12-1 NC 分析用反応管」参照。

3-2．水トラップ（EA 正面のドアを開けたところにある小さいトラップ）
・日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書 p.37「12．反応管の内部構造および消耗品／ 12-2 H_2O トラップ，CO_2 トラップ」を参照。

3-3．燃焼管，還元管それぞれの交換方法
・p.94，８　EA 関連のメンテナンス／（１）各種部品のメンテナンス／①燃焼管・還元管の交換を参照。

④　EA のコンディショニング

4-1．Method を読み込む。
（2007/7 時点で，MET 1 を CN 用にセット済み）

・EA キーパッドの SET ボタンを１回か２回押し SET メニュー画面（SET ボタンが点灯している状態）にする。

・左右キーを押して「MET」の数値を点滅させる。上下キーで「1」を表示させた状態でもう一度SETボタンを押してメニューを抜けると，MET 1に設定される。

・各項目

MET：設定されたMethod番号

CAP：オートサンプルチェンジャーを使用する場合，YES

TCD：Thermal Conductivity detector。試料測定時にはONにする

4-2．EAのコンディショニング

・反応管とGCカラムの交換をした時は，コンディショニングを一晩実施する。管の中にある不要な気体を排出するため，急いでいる時でも最低2時間は必要。

・MET 0に設定して，一晩コンディショニング。

・翌朝，NC用のMET 1に設定し直す。温度が下がるとピーピーと音が鳴る。

・温度が設定温度で安定したことを確認してから次の作業に入る。

コンディショニング終了後，p.83「4 IsoPrime測定前調整」およびp.89「5 サンプル測定（1）EA測定前調整」に進む。ただし，コンディショニング終了直後の「4（1）IsoPrime測定前調整／① Source On」は右段（2）コンディショニング終了直後のIso Prime測定前調整 ① Source On参照。

⑤．EAのMethodについて

5-1．各Methodの設定方法

・EAキーパッドのMETボタンを押しボタンが点灯した状態がMETメニュー画面。

・左右キーで項目選択，上下キーで数値・状態変更。一番最後のページでSTOが点滅している状態でENTER を押すと，決定になる。METをもう一度押すと標準画面に戻る。

〔メモ〕一番最後のSTOが表示されている画面で，他のメソッドへ項目データのコピーが出来る。

5-2．CN用Method設定

（CN用にセットしたMET 1設定詳細）

・He設定

CAR.kPa：95（Heキャリア圧力。Diluterとの兼ね合いでこの数値になっている）

Pur.mLm：80（Heキャリア流量 ml/min）

・燃焼用O_2設定

O2Vol：15（酸素供給量 ml）

O2 Δ P：25（65+25=90kPa）

TIME：9.4（時間s。自動計算される）

・EAの時間設定（試料に因る）

SMP：10（sampleのDelay Time。9～10くらい）

RUN：440（EAをRUNしておく時間。この時間が過ぎるとEAはスタンバイ状態になる。次の試料が入る時にはスタンバイ状態になっておく必要があるがEA本体の動作はPCで制御しているので，計測にかかる時間以下になっていれば問題ない。440秒は標準仕様のCNの希釈装置込みの時間）

・炉およびGCオーブンの温度

FRONT：1030（FRONT炉の温度℃）

REAR：670（REAR炉の温度℃）

OVEN：115（GCオーブンの温度℃）

5-3．そのほかのMET設定の内容（2007年7月設定）

5-3-1．MET 0（CNのコンディショニング用）

・GC OVEN：140℃

・ほかの設定はCN用Method設定に同じ。

5-3-2．MET 2

・SO_2用（硫黄用）

5-3-3．MET 3

・CO用（酸素用）

5-3-4．MET 4

・GAS OFF用

・各炉の温度設定OFF。炉温が室温まで下がってからGAS OFFにすること。

（2）コンディショニング終了直後のIsoPrime測定前調整

① Source On

この過程は左段（1）／④／4-2．EAのコンディショニング終了直後に行なうこと。

1-1．Source Off

・Tune PageウィンドウのメニューInstrument／Source ONのチェックを外す。

・Tune PageウィンドウのDisplayのSource Statusが255になり，画面のSource Statusバーが緑から赤色に変わる。

1-2．Nupro バルブ OPEN

・IsoPrime本体のNuproバルブ（青）を手動で

OPEN する。

1-3．IP High Vac. が十分に低いことを確認

・Tune Page ウィンドウの IP High Vac. が (4)e-6mbar（緑色）になるのを確認する。

・約 1e-5 から下がらない場合は大気が入ってきている可能性があるので，He キャリアーガスのフローを確認する。

・EA キーパッド左の SP-F ボタンを押し，右側の左右ボタンでスクロール。He ガスが流れていれば CARRIER は 100 ～ 120 くらいの値になっている。

1-4．Source On にする

・Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Source ON を選択（チェックをつける）

以上を確認したら，p.84「4　IsoPrime 測定前調整／（2）IsoPrime 測定前調整／② IsoPrime 設置状況の確認」に進む。

4　IsoPrime 測定前調整

（1）IsoPrime・EA がセットアップ済みかつ連日運転時の測定前準備

作業前に各機器の状況および設定の確認を行なう。

①　室温

・室温は 22 ± 1℃になるよう空調を設定する。

・IsoPrime のマグネット部分に風が当たらないよう，空調のルーパー機能は使わないこと。

②　PC

・PC は機動状態を保持，IonVantage などのアプリケーションも立ち上げたままである。

③　Project ファイル

・IonVantage ウィンドウで目的の Project ファイルが開いていることを確認する。

・開いていなければ，IonVantage ウィンドウメニューの Project ／ Open_Project もしくはツールバーのボタンをクリックでプロジェクトを開く。

（注）新規プロジェクトを作成する時は，Project ／ Project_Wizard から作成すると Tune Page のデータも何もない空のプロジェクトが出来てしまうので，Project ／ Import_Project から作るのがよい。

④　ガスボンベ

・He と測定種によるレファレンスガス（C/N なら CO_2 と N_2），O_2 の残量を確認

・１次栓・２次栓・黒い栓が開いているか確認する。右側の圧力計は 10MPa くらいに開く。

He：残り 1 ～ 2MPa になったら注文すること。
純ヘリウム G2（純度 99.999％以上）7000L。交換した時は外部大気が入り込むので，しばらく He を流したままにして内部の空気を押し出すこと。

CO_2：液化ガスのため，圧は 6MPa で安定。一定以上を使用すると急に圧が下がるので注意が必要。測定前後にチェックする。

N_2：C/N 用。測定前後にチェック

O_2：C/N の試料燃焼用

⑤　EA

5-1．EA の炉温を上げる。

・前回終了時に，EA をスタンバイ状態（GAS SAVE）にしているはずである。

・EA タッチパッドの SP-F ボタンを押し，STBY メニューを選択して ENTER を押す。

・矢印上下ボタンで NONE を選択し，SP-F ボタンを

押して初期画面表示に戻る。

5-2. EA 基本メニュー画面の STS の表示

・EA 基本メニュー画面とは，EA タッチパッドの SP-F ボタンを押して SP-F ボタンが点灯していない状態。そのまましばらく放置すると「－－－－－－－－－－」という表示になる。）

・SPC（SPECIAL）：TCD 以外が準備できている状態

・READY：TCD も準備できている状態。

温度上昇が終了するとピーピーと鳴る。次項（2），（3），および 5（1）を行なってから測定に入る。

（2）IsoPrime 測定前調整

① Source On

1-1. Source Off を確認

・Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Source_ON にチェックがないことを確認。

・Tune Page ウィンドウの Display：Default display map の Source Status は 255，Source Status バーは赤色。

1-2. Nupro バルブを OPEN

・Nupro バルブを手動で左に回転させる。

1-3. Tune Page ウィンドウの IP High Vac. が (4)e-6 mbar（緑色）になるのを確認。

・約 1e-5 から下がらない場合は大気が入ってきている可能性があるので，He キャリアーガスのフローを確認。

1-4. Source On にする

・Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Source_ON を選択（チェックをつける）

② IsoPrime 設置状況の確認

2-1. Nupro バルブ（青色）が開いていることを確認。

2-2. Tune Page ウィンドウの項目の数値を確認（以下はめやす）

項目	数値	表示色
IP High Vac.	＜ 2 ～ 5e-6mbar	緑色
IP Low Vac.	＜ 1 ～ 3e-2mbar	緑色
IP TurboSpeed	100%	緑色
Source Status	0.0	緑色

2-3. TCD を ON にする

・EA キーパッドの[SET]ボタンでメニューに入り，TCD にカーソルを合わせて ON にする。もう一度[SET]ボタンで決定（画面を抜ける）。

・この時に行わなくても，実際の測定までに TCD が ON になっていればよい。

〔メモ〕「STAT　MET　TIME　LEVEL」画面で LEVEL は 1000 前後の値が表示される。何らかの理由で 2000 より大きい値や「UNDER」と表示されていた場合，ゼロ合わせが必要。p.96，８／（２）／① TCD のゼロ合わせを行うこと。

調整が終了したら，ガス種ごと（CN の場合は CO_2 と N_2）に，（3）ピークセンター設定，（4）スタビリティーテストを行う。

（3）ピークセンター設定

レファレンスガスが安定して導入されていることを確認する。

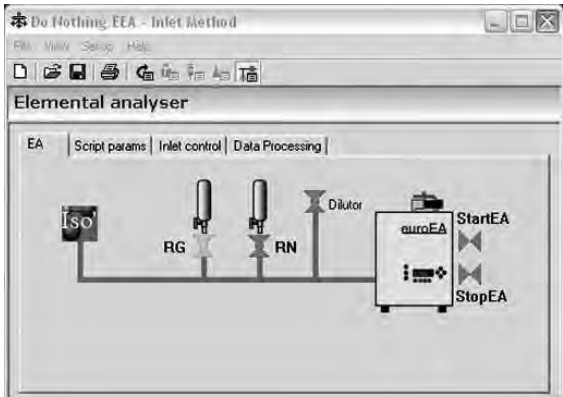
① リファレンスガスの導入

1-1. 測定ガス種のチューニングをロード

・Tune Page ウィンドウの File ／ Load_Tuning を選択，測定対象に応じて適当な「CF －各ガス種」ファイルを選択して開く。Source Parameter ウィンドウに表示される。

・C/N の CO_2 は CF-CO2.itf，N_2 は CF-N2.itf ファイル。ただし，大元データの保持のため，測定プロセスでの前回のファイルを呼び出して上書きすること。

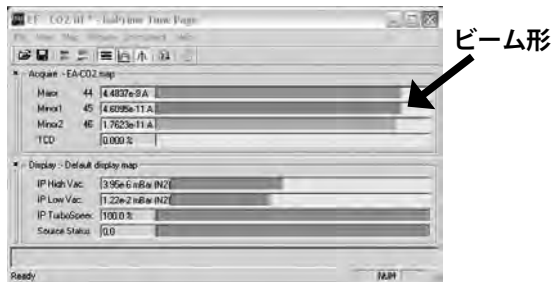
1-2. レファレンスガスの導入

・Inlet Method ウィンドウのメニュー View ／ EA_Custom_Inlet の EA タブを選択。EA の模式図（下図）が表示される。

	RG	RN
対応するガス種	CO_2，CO，SO	N_2

・ガス種に応じて RG もしくは RN バルブをダブルク

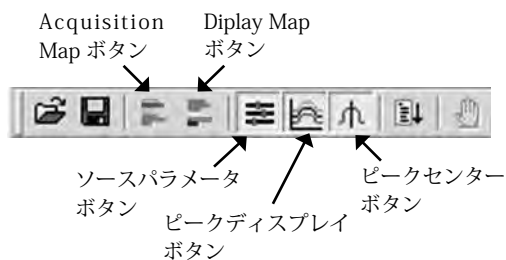
リックしてOPENにする（前頁右段下表）。バルブはCLOSE状態では赤色，OPEN状態では緑色。

1-3．ビーム形の確認

1-3-1．各ガス種におけるビーム形が現れていることと，十分なビーム強度が得られていることを，チューニング画面上で確認する（下図）。

・ビーム形とは，各ガス種による波形の特徴。例えばCO_2の場合は，44,46に比べて45が少し右に長い。

・ビームは出来るだけ長いほうがよい。

・各ガス種によるビーム形の特徴については日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書p.15，およびReference Gas Injector User's Guide p.30 ～ 35を参照。

〔メモ〕Iso Prime Tune Pageのアイコン説明

・メニューMap／open Acquisition Map
Actuation Mapに表示する項目(ガス種など)を変更できる。

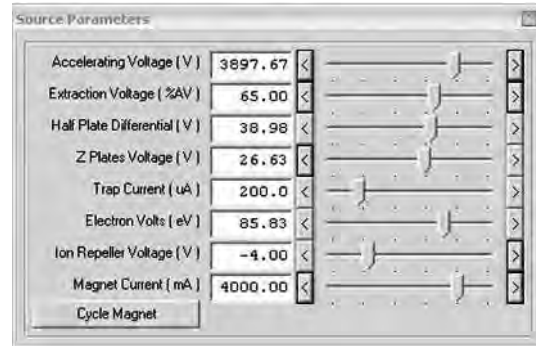
・Actuation Map ボタン
Acquire表示詳細設定。各行をダブルクリックで項目ごとの詳細を設定ウィンドウが表示される。(Show in Acquire Displayにチェックで表示)
各行の入れ替えも出来る。

・Display Map ボタン
Actuation Map ボタンに同じ。

1-3-2．例のようなビーム形が見られない時は，ソースパラメータボタンをクリックして，ソースパラメータウィンドウ（右上図）を出す。

・Extraction Voltage, Ion Repeller Voltageを合わせる。

・Half plate Vlotage，Z Plate Voltage，Electron Voltageを合わす。

・一番上の加速電圧（AV）を調節する。

・バーを直接動かしてもいいが，変動が大きい。バーを選択した状態で，PageUp・PageDownキーを使うと約3Vずつ動く（PageUpで数値が小さくなり，PageDownで数値が大きくなる）。左右の[<][>]ボタンは微調整に使うと良い。

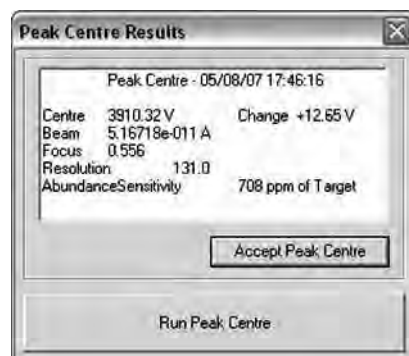
・また，Half Plate DifferentialとZ Plate Voltageを調節することで，ビーム強度の調節が出来る。ビームの値が安定したら次へ。

・各設定の目安となる数値は，日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書p18に掲載されているが，機械ごとに異なるため，参考程度にとどめること。

［メモ］IsoPrime Tune Pageウィンドウのメニュー View／allow_Dockingにチェックを入れると，IsoPrime Tune Pageウィンドウにソースパラメータウィンドウを分離／合体できる。

② ピークセンターの実施

2-1．Peak Centre Results ウィンドウ

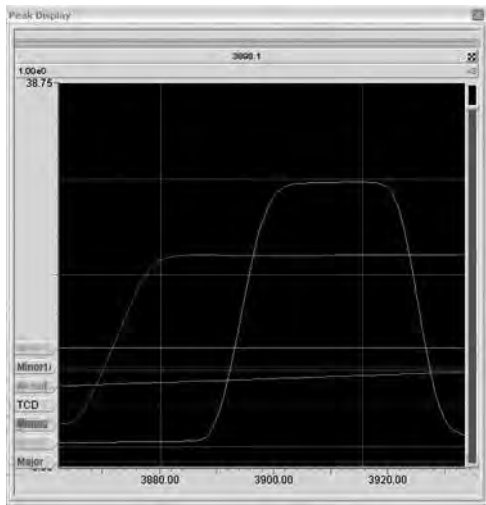
・Tune Pageウィンドウのピークセンターボタン をクリックすると，Peak Centre Resultsウィンドウ（下図）が表示される。

2-2．Run Peak Centre

・Tune Pageウィンドウのピークディスプレイボタン をクリックしてピークディスプレイを表示させる。

測定前調整

・Run Peak Centre ボタンをクリックして Run。少し時間がかかる。終了したら，上図のような結果が表示される。

〔注〕Peak Centre Results ウィンドウに「No Centre Beam defined」と表示されたときは，どのビームでピークセンターを取るのか設定されていない可能性がある。Acquisition Map を開いて，Minor 1 の Centre を True にすること。（Minor 1 の表をダブルクリック，Centre Beam チェックボックスにチェックを付ける）

2-3．ピークシェイプの確認

・ピークディスプレイでフラット（ピークセンターの台形の上面が平らであること）を確認。

確認するのは Minor 1 の黄色いラインだけでよいが，画面右側の赤い縦バーを上下させてスケールを変えることで他のラインでもフラットを確認することが出来る。

・CO_2 の場合，Minor 1 や Minor 2 もスケールを変えてみると台形を確認出来る。

・N_2 の場合, Minor 1 がフラットでも Minor 2 はフラットにならないが，問題はない。

2-4．Focus の値の確認

Focus とは，台形の高さの下から 10%の位置の横の長さを a，台形の高さの上から 10%の位置の横の長さを b としたときの b/a。

・Peak Centre Results ウィンドウで Focus の値を確認する。0.45 以上であればよい（数値はジャスコインタナショナル株式会社による）。

2-4-1．Peak Centre Results の Focus が 0.45 以下のとき

・更に調整を行う。ソースパラメータウィンドウの各パラメータを調整・ピークセンターの実行・ピークシェイプの確認，を繰り返す。

・ビーム強度が最適でない場合は，リファレンスガスインジェクターの圧力調整バルブ（各ガス種ゲージの横の黒いつまみ）で調整する。動かしてからしばらくしないとビーム強度の表示は動かないので，焦らず少し待つこと。

2-4-2．Focus が 0.45 以上のとき

・Accept Peak Centre をクリックしてから，もう一度 Run Peak Centre を行う。

・2 ～ 3 回 Peak Centre を取ってみて，Change が 1.0V 以下であればよい。Accept Peak Centre をクリックして次項へ。

（台形のフラットの幅が 20V しかないので，時間経過によって 10V 程度上下するようでは信用できない。通常，一日の間ではズレは生じない。V も一定）

・Change が ± 1.0V より大きい場合，Accept Peak Centre をクリックし, 更に Run Peak Centre を行って，ピークディスプレイでフラットを確認する。

・測定後，ビームの形を見る。台形・ピークセンターがずれていれば，ビーム形がおかしくなる。

③　Tuning の保存

3-1　上書き保存

・ソースパラメータの設定が変更された時は，Tune Page ウィンドウのタイトルに＊が付く。上書き保存すること。

・ただし，大元のファイル（CF-CO2.itf など）には上書きしないこと。

④　バックグラウンドの確認

4-1．RG もしくは RN バルブを閉じる

・ダブルクリックで緑色にする。

4-2．測定種のバックグラウンドレベルを確認

・Tune Page ウィンドウで，測定種のバックグラウンドレベルが十分に低いことを確認する。

ガス種	ビーム強度（A）
N_2：28	$< 1e^{-10}$
CO_2：44	$< 4e^{-11}$

（4）スタビリティーテスト

レファレンスガスが適正に流れていることを確認する。操作は IonVantage で行なう。

① サンプルリストの作成

1-1.「ref gas stability」リスト

・レファレンスガスのスタビリティーテストの場合も，測定設定はサンプルリストで行なう。リスト名は「ガス種名 ref gas stability」で設定済み。

・測定したいガス種のスタビリティーテスト用リストがない場合，ガス種ごとにリストを作成する。作成の方法は次項。

・リストがある場合は，新しく作成する必要はなく，上書きしていく。

※ CO_2 のスタビリティーテストの場合のリスト例

File Name	MS File	Inlet File	Bottle	Process	Process Options
適当なファイル名	CO2 ref gas Stability(注)	Ref gas Stability	0 以外の整数	IsoPrime DP	空白または PrintReport

(注)N_2 の場合は「N2 ref gas stability」，つまり「各ガス種名 ref gas stability」になる。

1-2. IonVantage ウィンドウの Sample List 欄へのリスト（行）作成方法

・行ナンバー上で右クリック／ Add，または Add をクリックで最下部にリスト（行）が追加される。右クリック／ Insert で表の途中に行を追加。

・コピーしたい行を選択して（行ナンバー上で）右クリック／ copy し，行を追加したい場所の直上または直下の行ナンバー上で右クリック／ paste すると，コピーしたのと同じ行が新たに追加される。

・Fill Down Down ボタンをクリックで同じファイル名の行が増える。Fill Series Series ボタンをクリックすると連続ナンバーが付いたファイル名の行が増える。

・リストの各項目は，File Name や Bottle 以外はプルダウンから選択出来るようになっている。

1-3. IonVandage サンプルリストの各項目詳細について

1-3-1. File Name

後日見た時に分かるような試料名などを入れる。複数のファイルを同じ名前にすると，Data ファイルが上書きされてしまうので注意。

1-3-2. MS File

気体の種類, diluter（希釈装置）を使うか否かでファイルが複数ある。DI や CF-DI はオプション品が付いている場合のファイルなので，使用しない。

（例）NC の場合

・EA NC run：NC の通常 run

・EA NC diluter run：希釈装置を使う場合

・EA NC dil big：試料重が大きい時に使用するため作成したファイル。Tune File は「CF-CO2 TC100」を使用。アラニン約 2mg までに対応。

・EA NC DI run：付属品 DI（デュアルインレット）を使う場合。当センターには無いので使用しない。

・EA NC DI diluter run：DI & 希釈装置を使う場合。当センターには無いので使用しない。

・そのほか，希釈つき・C のみ測定用の EA NC diluter run（Tune File は「CF-CO2 TC100」）などがある。

1-3-3. Inlet File

・Ref gas Stability：レファレンスガスのスタビリティーテストの場合。

・EA analysis：試料測定の場合。

・Default：機械設置時のテスト用テストの場合なので，使用しない。

1-3-4. Bottle

0 以外の整数を自由入力。0 を入れると run しない。しかし EA は実際には PC 側で制御しているため，ここの数字は機器操作には関係しない。

測定結果のプリントアウトの右上に表示される。試料を一度に多数測定する場合は，オートサンプルチェンジャーの試料投入口番号を入力することを推奨。

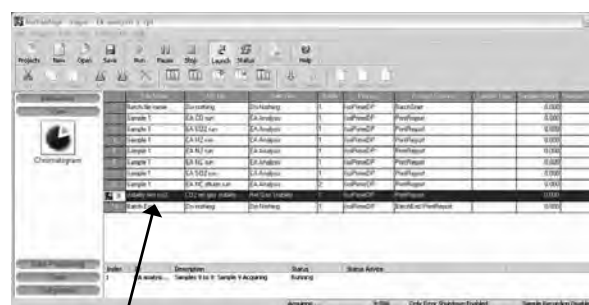
1-3-5. Process

・常に IsoPrimeDP

1-3-6. Process Options

・PrintReport：測定終了時に結果印刷

・空白：印刷はされないがデータは保存される。

② 測定開始

測定中のリストにはナンバー行にマークが表示される

2-1. 測定したいサンプルリストの行を選択。

・リストの行番号をクリックすると行全体が選択される。

・連続した複数行を選択可能。

・スタビリティーテストは３回ずつ行うので，３行作っておくと便利である。

2-2. スタビリティーテスト開始

・IonVantage ウィンドウの Run をクリックすると，Start Sample List Run ウィンドウ（右図）が開く。

・上から二つ（Acquire Sample Date，Auto Process Sample）にチェックを付け，OK をクリック。

・過去に同じファイル名で測定していた場合，データを上書きして良いか聞かれるが，Ref gas Stability の場合は特に保存の必要はないため，「OK」。測定が開始される。所要時間は約 10 分。

・このとき，エクセルは終了しておかないとスタートしない。

③　クロマトグラム

3-1. クロマトグラムウィンドウを表示

・IonVantage ウィンドウ左側 View タブから Chromatogram をクリックする。

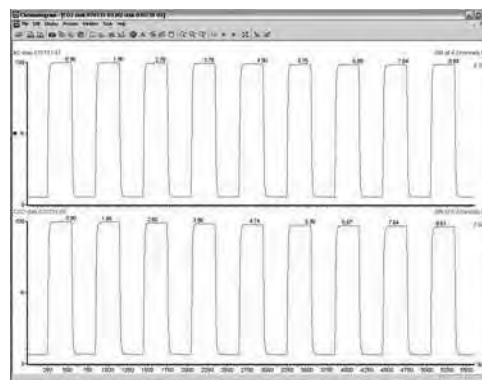
・測定開始後 30 秒経つとデータ取り込みが開始され，クロマトグラムを確認できる。

・データは C：＼IonVantage Projects ＼プロジェクト名 .pro ＼ Data ＼内に，各サンプル名の付いたフォルダとして保存される。

3-2. スペクトルの表示

・クロマトグラムウィンドウのメニュー Display ／ Mass もしくは ボタンで開く Mass Chromatogram ウィンドウによりそれぞれの質量数のクロマトと同位体比のクロマトを追加表示出来る。

・表示方法の詳細は次項。

・スタビリティーテストの場合は，右段上図のような結果になる。ピーク高さが安定しているかなどを確認すること。

3-3. Mass Chromatogram ウィンドウ

それぞれの質量数及び同位体比のスペクトルは，クロマトグラムのメニュー Display ／ Mass もしくは ボタンで開く Mass Chromatogram ウィンドウにより追加表示出来る。

・Function 1 が N_2，Function 2 が CO_2 のスペクトル表示に対応。数字は分子量。

・10000 は Minor1 と Major の比，10001 は Minor2 と Major の比。

・Function 1 で 28 などを選択・ダブルクリックすると Description[chan] にチャンネルが表示される。OK をクリックするとスペクトルが表示される。

（注）異なる Function のチャンネルを一度に表示させることは出来ない。常にそれぞれの分子量が表示されてはいるが，最終的に OK をクリックした段階での Function として表示される。二度手間になるが，Function ごとにチャンネルを選択して OK をクリックすること。同様に Select All で全てのチャンネルが表示されるが，一つの Function で選択しても，見かけ上だけのことなので，意味がない。

3-3-1. Display ／ Analog か で TCD が表示される。

3-3-2. クロマトグラムの表示単位

・クロマトグラムの横軸目盛りは 1/10 秒。

・100％の実際の値はグラフ右端に表示。単位は fA（ファムトアンペア，e^{-15}A）

（例）表示：2.02e7 →実際：$2.02e^{7} \times e^{-15} = 2.02e^{-8}$A

3-3-2. そのほかの表示変更

・ウィンドウ上の適当な場所でマウスをクリックして右にドラッグすると，クロマトが拡大表示され

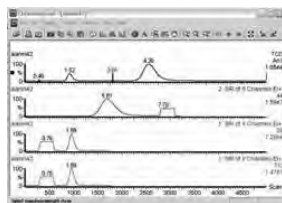
る。 ボタンをクリックすると表示がリセットされる。

・ ボタンを押すと，リアルタイムでクロマトグラムが表示される。

3-4．クロマトグラム表示例

・CN 試料の場合は，右図のような結果になる。４つのスペクトルは，下から，クロマトグラムを開くと最初に表示されている TIC（トータルイオンカウント），質量 28 の N_2，質量 44 の CO_2，TCD。TCD の２つの山以外のピークは機械が動く時のノイズ。

・TCD と Mass でピーク位置が異なっているのは，TCD を通ってから Mass で計測していることによるズレ。

・試料投入量にもよるが，5nA ～ 10nA で測定すると安定する。量が多ければもう少し低い An でもよい。

⑤　**スタビリティーテスト結果**

・測定が終わると，RG もしくは RN バルブは自動的に close される。

・結果のデータは C:＼IonVantage Projects＼プロジェクト名 .pro＼Data＼内に，各サンプル名の付いたフォルダとして保存される。

ただし，フォルダから直接ファイルを開こうとすると，エクセルは立ち上がるものの，何故かファイルは開かない。エクセル側からファイルを開くこと。

・PrintReport に設定してあれば，結果が自動的にプリントアウトされる。

・結果は，N_2 の場合は 29/28 の，CO_2 の場合は 45/44 の Std dev of fit が 0.10‰以下であればよい。同位体比が安定するまで繰り返し測定を行 うこと。CO_2 の 46/44 の数値は，O_2 の問題なので，あまり気にしなくてよい。

５　サンプル測定

（１）EA 測定前調整

①　各種設定の確認

1-1．EA の温度，He キャリアー流量，炉の温度などを確認。

・EA タッチパッドの MET ボタンを押し，Method 設定を確認する。

・SET ボタンから Method1（CN 用に設定済み）を読み込む。

CAP.k.Pa	Pur.mLm	O2Vol	O2 Δ P	TIME	SMP	RUN	FRONT	REAR	OVEN
65	80	15	25	9.3	10	440	1030	670	115

（各項目の詳細は p82，３　EA のセットアップ／⑤ EA のコンディショニング／ 5-2．CN 用 Method 設定を参照）

②　測定前準備とテスト

2-1．テスト測定

スタンダード（CN 用はアラニン）によるチェックを毎回行う。サンプルピーク形状，サンプルピーク高さ，リテンションタイム（保持時間）を確認する。

・サンプルピーク高さで試料量を決定する。

・サンプルピーク形状，リテンションタイムに問題がある場合は EA の温度やキャリアー流量の設定で調整できる。

2-2．MS File のプログラム変更

・必要があれば MS File で測定時間を調整する。

・IonVantage のリストで変更したいプログラムが入力されているセルを選択して右クリック／ open を選択。Method Editor ウィンドウが開く。

（２）サンプルの測定

①　サンプルリストの作成

p.86，（４）スタビリティーテスト／①サンプルリストの作成を参照。

1-1．NC 測定の場合のサンプル測定の例

File Name	MS File	Inlet File	Bottle	Process	Process Options
適当なファイル名	EA NC diluter run	EA Analysis	0 以外の整数	IsoPrimeDP	空白 または PrintReport

・File Name は試料名＋ナンバーを付けると良い。同名のデータが既にプロジェクトにある場合，測定デー

タが上書きされてしまうので注意。
・アラニンの時 MS File は「EA NC dil big」を使用。（Trap clarent を 100 に設定した，多めの試料重に対応したもの）
・Bottle はオートサンプラーの投入口番号を入力するのが分かりやすい。
・MS File が指定しているレファレンスガス設定ファイルが IsoPrime Tune Page で決定したファイルになっているか確認すること。

② 空打ち（blank 測定）
・測定前に 2，3 回 blank 測定をする。
・blank で安定してから試料を測定する。

2-1．本当に何も入れないで測定

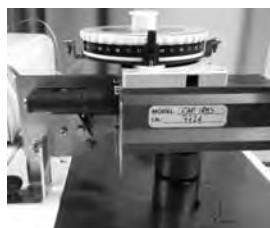
測定時に注入された燃焼用酸素は測定に使用されないことになるので，還元銅が酸化されることになり，還元銅の寿命を縮めることになる。

2-2．アラニン（標準試料）を一定の量入れて，結果が安定するまで測定

この方法では還元銅の寿命は縮まない。ただし天秤での計量に時間がかかるため，一長一短である。

③ サンプル投入装置

3-1．オートサンプラー

・試料は，サンプラー正面の青いでっぱりで表示されている番号に対応する穴から反時計回りに順番に入れる。
・青いでっぱりの番号に対応する穴に入れると，試料はすぐにピストン手前まで落ちる。計測を始めると，ピストンによって側方に移動し，下の燃焼管に落下する。
・オートサンプラーに振ってある番号は PC 側（IonVantage ウィンドウのリストの行番号）とは関係がない。対応関係についてはリストの「Bottom」列などに記録すること。

3-2．CAP

・CAP 正面の穴の中に鏡がついていて，中の様子（光）が見える。
・1030℃だときれいなオレンジ色，試料が燃える時は 1 ～ 2 秒白色に光る。
・燃えカスが溜まって最適な場所で燃えなかった時やカスの中に埋もれてしまった時など，温度が低いとオレンジ色が少し暗くなる。

④ Diluter（希釈装置）

4-1．diluter の設定

・希釈割合を設定するメモリは変更しないこと。
・設定を変更するばあい，キャリア圧力，キャリア mLm，試料投入量，カップなどを再度設定しなおす必要がある。

4-2．変更した時

・diluter による希釈率はフローにも影響するので，変更した場合は，キャリア圧力も変更すること。（圧は 100 にならない程度の範囲で）
・キャリア mLm は 100 ～ 110 くらいになるようにする。

4-3．Diluter のバルブ

バルブを開くと圧力が上がるので，下げること。

（3）測定開始

① 測定開始

p.87，（4）スタビリティーテスト／②測定開始を参照。

1-1．測定開始

・Start Sample List Run ウィンドウの上から二つ（Acquire Sample Date，Auto Process Sample）にチェックを付け，OK をクリック。

1-2．試料の量とレファレンスガスの高さ

・同じくらいの高さがよい。
・試料の量が多い場合，レファレンスガスの量をレファレンスガスインジェクターで調整。そのままでは溢れるので，Trap カレントを小さくして，Trap する電子量を減らす。

② 測定結果のエクセルファイル

測定が終了すると，対応したエクセルファイルが作成される。

2-1．File 名等が書いてある段（最上段）

・IonVantage のサンプルリストに入力した項目。この入力によって計算がされるということはない。
・Slot Number に入力されている「JB 275」は機械のシリアル番号。

2-2．Reference standard の段

・Ration type：Elemental ／ Molecular はその下の

段に表示されている Elemental delta と Molecular delta のどちらでキャリブレーションをするかということ。

・アラニンのキャリブレーションの値が決定されたら，それぞれの Value に値を入力すること。O は種が多くて特定できないので，Ratio 1 の delta 45 だけ入力する。^{17}O の補正は clag になっている。

・Inlet Method ウィンドウの View ／ EA_Custom_Inlet を選択，Data_ Processing タブの Edit_Species を選択，Select Species ウィンドウで変更した Species を選んで Edit，Species Information ウィンドウで Reference gas の変更したいガス種を選んで Edit，Reference gas value ウィンドウで Molecular delta conversion の value に入力する。

2-3．Sample Data の段

・RT(sec)：ピークのあった秒数

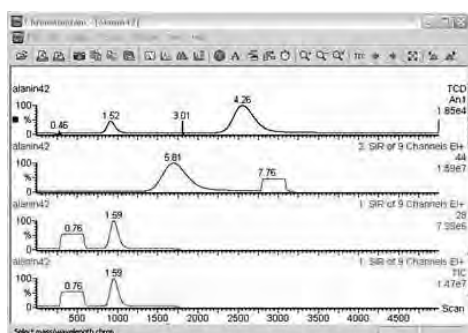
・Major Height(nA)：ピークの高さ，ナノアンペア。つまり検出量。0.05nA 以下だと検出されないので表示されない。

・Delta N15 または delta C13：測定によって求めたい値が表示される箇所。N ／ C だと，N15 は Peak No.1 がレファレンスガス，No.2 が試料。C13 は Peak No.1 が試料，No.2 がレファレンスガス。

③　クロマトグラムの表示

表示方法詳細は p.88，（4）スタビリティーテスト／④クロマトグラムを参照。

・データは C：＼ IonVantage Projects ＼プロジェクト名 .pro ＼ Data ＼内に，各サンプル名の付いたフォルダとして保存される。

・下図の 4 つのスペクトルは，下から，クロマトグラムを開くと最初に表示されている TIC（トータルイオンカウント），質量 28 の N_2，質量 44 の CO_2，TCD。TCD の 2 つの山以外のピークは機械が動く時のノイズ。

・TCD と Mass でピーク位置が異なっているのは，TCD を通ってから Mass で計測していることによるズレ。

・試料投入量にもよるが，5nA ～ 10nA で測定すると 安定する。量が多ければもう少し低い An でもよい。

④　測定を途中でやめたい場合

4-1．IonVantageウィンドウの停止ボタンをクリック

4-2．完全に停止するまで十数秒待つ

・EA における操作は必要ないが，サンプル投入後に停止した場合，そのサンプルについては測定結果が出ないので注意すること。

・EA は READY 状態にならないと次の信号を受け付けないので，READY になるまで待つ（CN 測定の場合 440 秒に設定している）か，EA タッチパッドの STOP ボタン→ EXIT を選択して停止させる。

⑤　再計算

5-1．再計算開始

・リファレンスガスの値やそのほかパラメータを変更した際などに，測定後のサンプルも再計算できる。

・サンプルリストの再計算させたいサンプル行を選択し，スタートボタンをクリック

・Start Sample List Run ウィンドウで Auto Process Sample のみにチェックを付けて，OK をクリック。再計算が開始される。

5-2．再計算後の結果

・C：＼ IonVantage Projects ＼プロジェクト名 .pro ＼ Data ＼各サンプル名のフォルダ内に保存される。

⑥　バッチ測定

6-1．バッチ測定について

・結果の主な項目をリスト状にしたエクセルファイル Batch result を作成できる。

・測定後の再計算の場合，PC 側で計算するだけなので，EA や IsoPrime の準備は不用で，数分しかかからない。

6-2．サンプルリスト作成

・測定したい（リストにまとめたい）サンプル行の直上に Batch Start 用の行を，測定したい（リストにまとめたい）サンプル行の直下に Batch End 用の行を作成する。（次ページ左段上図）

・File Name は別の名前でもかまわない。

File Name	MS File	Inlet File	Bottle	Process	Process Options
Batch Start	Do Nothing	Do Nothing	0 以外の整数	IsoPrimeDP	BatchStart
Batch End	Do Nothing	Do Nothing	0 以外の整数	IsoPrimeDP	BatchEnd または BatchEndPrintReport

6-3．サンプル測定開始

・Batch Start，測定したい（リストにまとめたい）サンプル行，Batch End を選択して Run。

・同時に測定する時は Acquire Sample Date，Auto Process Sample の二つにチェックを，測定済みのリストの再計算の場合は Auto Process Sample のみにチェックを付けて OK をクリック。

6-4．Batch result ファイル

・結果は C：＼IonVantage Projects ＼プロジェクト名 .pro ＼ BatchDB フォルダに保存される。

・測定中にこのファイルを見たい時は，Inlet Method ウィンドウの Data Processin タブの View Batch Result ボタンをクリックする。

6　測定終了後の終了方法

（1）測定終了後－翌日続けて測定する場合

①　装置状況の確認

1-1．RG・RN バルブの close を確認する。

・Inlet Method ウィンドウの EA タブで RG・RN バルブが close（赤）になっていることを確認。

②　Nupro バルブ

2-1．Source を Off にする。

・Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Source_ON のチェックを外す。

・Pumping は on のまま。PC も起動させたまま。

2-2．Nupro バルブを Close する。

・手動で締める。右回転。

③　EA の設定変更

3-1．EA を GAS SAVE にし，スタンバイ状態にする。

・EA タッチパッドの SP-F ボタンを押し，STBY メニューを選択して ENTER を押す。

・矢印ボタンで GAS SAVE を選択し，SP-F ボタンを押して初期画面表示に戻る。

・スタンバイ状態では，炉温は設定温度の 70％に下がり，He キャリアーは 1 時間おき（または圧力が下がった時）にバルブが開いて He 雰囲気下を維持する。

④　ガスボンベの確認

4-1．He ガス以外のガス（CO_2, N_2, O_2）のボンベ（1 次栓・2 次栓）を閉じる。

⑤　コンプレッサーの水抜き（梅雨時などは毎日必要）

5-1．コンプレッサー本体の青いバルブを閉じる

5-2．コンセントを抜いて電源を切る

5-3．コンプレッサー本体下のネジから水を抜く

・バケツを用意。ネジを弛めると空気と共に勢いよく水が噴出するので，注意が必要。

5-4．フィルターレギュレーターの水を抜く

・フィルターレギュレーターは机の脚に固定されている装置。

・レギュレーターの下部の黒いネジを弛めると水が

抜ける。
・ネジは右に回すと弛む。ぞうきんなどを当てながら弛めると良い。

5-5．電源 ON

・水を抜き終わったら，各ネジを締め直し，コンセントを差し込む。

5-6．青いバルブを開ける

・コンプレッサー本体の目盛りが 0.4MPa を超えたら青いバルブを開ける

5-7．フィルターレギュレーターのゲージは 0.3 ～ 0.4 に調節

・フィルターレギュレーター上部のネジを引っ張ると，回せるようになる。
・締めるほどゲージ目盛りは上昇する。
・圧が決定したら，ネジは下にカチッとはめる。

（2）数日程度使用しない場合
①　（1）の①②を行なう
②　EA の設定変更
・EA を GAS SAVE に設定する。
③　ガスボンベの確認
・レファレンスガスボンベの一次・二次栓を閉める。(He は開けたまま)
・He は 1 時間ごとに流れ，使用されるので，残量に注意すること。
④　場合によっては（1）の⑤を行なう

（3）一週間程度使用しない場合
①　（1）の①②を行なう
②　炉温を下げる
・SETから MET を 4（各炉 OFF）に設定して各炉の温度を下げる。
・下がったら，EA を GAS OFF に設定する。
③　ガスボンベの確認
・各ガスボンベの一次・二次栓を閉める。
・ただし EA に空気が入ることになり，還元銅が酸化されてしまうので，ガスと還元銅，どちらに重きを置くかに依る。
④　場合によっては（1）の⑤を行なう

7　完全停止方法

（1）停電時などの完全停止操作
停電することが分かっている場合などは，あらかじめ機器類を完全に停止しておく必要がある。
①　装置状況の確認

1-1．RG・RN バルブの Close を確認

・Inlet Method ウィンドウで，RG・RN バルブが Close（赤色）になっていることを確認。

②　Source OFF

2-1．IsoPrime 本体の Nupro バルブ（青色）を Close

2-2．Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Source_On のチェックを外し Source Off にする

2-3．Source を 30 分以上放冷する

・Source とは，p.78 上図のイオンソースのこと。

③　EA OFF

3-1．EA の温度設定を全て OFF にする

・EA キーパッドのSETボタンを押し，MET を 5 に設定する。(MET5 は各炉 OFF，He キャリアーは 40kPa に設定)

3-2．温度が室温に下がるのを待つ

・温度は EA のモニターで確認する。He は流したままにしておくこと。
・温度は二桁になるまでに数時間かかる。

3-3．GAS OFF

・温度が下がったらSP-Fボタンを押し，メニュー画面で STBY を選択してENTER。
・上下キーで GAS OFF を選択し，SP-Fボタンを押して初期画面に戻る。

3-4．電源 OFF

・EA 背面にある電源スイッチで電源を OFF にする。

④　真空 OFF

4-1．ターボポンプを止める

・Tune Page ウィンドウのメニュー Instrument ／ Pumping のチェックを外す。
・すぐに IsoPrime 本体裏側のスピーディバルブを閉める。
・ターボポンプが止まり，徐々に回転数が落ちる。
・Tune Page ウィンドウの IP Turbo Speed が 0%になるまで十数分待つ。

4-2．ロータリーポンプ OFF

・ターボポンプの回転数が落ちると自動的にリークされ，大気の入る音がする。

・ターボポンプがリークされたら，ロータリーポンプ本体の電源スイッチを OFF にする。

⑤　データシステム OFF

5-1．IonVantage 終了

・IonVantage ウィンドウの右上の☒をクリックし，出てきたメッセージは OK する。

・IonVantage サンプルリストウィンドウ，Tune Page ウィンドウ, Inlet Method ウィンドウ, Script message ウィンドウの計 4 つのウィンドウが閉じる。

5-2．終了できなかった場合は

・終了できなかったプログラムがある場合は，その項目を表示したメッセージウィンドウが出るので,「OK」をクリックする。

・Windows タスクマネージャーからプログラムを終了させる。

5-3．PC 関係の終了

・Windows スタートメニューから PC をシャットダウン。

・モニター，プリンタの電源を切る。

・温度は EA のモニターで確認する。He は流したまま。

⑥　周辺機器 OFF

6-1．コンプレッサーの電源を切る

・コンプレッサーのコンセントを抜く（スイッチはなし)。

・水抜きもしておくこと。p.92，⑤コンプレッサーの水抜きを参照。

6-2．ガスボンベ

・各ガスボンベの二次栓，元栓を閉める。

6-3．ブレーカー OFF

・室内にブレーカーはないので，電源コンセントを抜く。

8　EA 関連のメンテナンス

（1）各種部品のメンテナンス

①　燃焼管・還元管の交換

平均 150 サンプルで消耗する。目安は真空度が下がりきらない，など。

1-1．Nupro バルブを Close

1-2．EA の TCD を OFF

1-3．EA の温度を下げる

・Method の設定で FRONT・REAR・OVEN 全ての温度を OFF にする。

1-4．ガスが抜けているのを確認

・温度が下がったら（放熱するだけなので３～４時間程度かかる）SP-F ボタンから GASS OFF にする。

・MET で CARRIER が０～２になりガスが抜けているのを確認する。

1-5．部品を外す

A．燃焼管

・EA 上部手前，オートサンプラーがセットされている方が燃焼管。

・オートサンプラーの左下のプラスねじ（黒いボルトの右上）を外す。

・オートサンプラーが付いた状態のまま，CAP（銀色の長方形の箱）底面の金具を右手に引っ張り，CAP 本体をネジが付いていた部分を基点に反時計回りに回転させて，管から外す。

B．還元管

・EA 上部奥側が反応管。

・EA 上部・Diluter の右側にある REAR ／ OVEN と書かれているねじを外す。

1-6．管本体を抜く

・管を時計回りに 90 度回し UNLOCK にして，上に抜く。

・少し堅いので，揺らしながらするとよい。

1-7．詰め直して，入れ直す。

・上部の黒いキャップを外す。

・細い棒などで中身をかき出す。

・日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書 p.36「12．反応管の内部構造および消耗品／ 12-1 NC 分析用反応管」に沿って，新たに中身を詰め直す。

・キャップを締め直す。O リングを忘れないこと。きつく締めすぎないこと。

・上からそっと差し入れる。回しながら押すと良い。
・最後まで収まったら，時計と反対回りに 90 度転させて LOCK する。
・細い管，ネジ等を元のように戻す。

1-8．必要なものを交換し終わったら，温度を上げる

・Method の設定をし直す。
FRONT：1030℃，REAR：670℃，OVEN：115℃。
・不要な background が出てくるので，温度のセッティングをした後，一晩くらいコンディショニングする（p.81 〜，３　EA のセットアップを参照）。急いでいる時でも最低２時間くらいおいておくこと。

1-9．EA のリークチェックをする

・詳細は次項。

② EA のリークチェック方法

部品の交換時以外でも，圧が下がらない時などは大気が入ってきている可能性がある。その場合はリークチェックをすること。

2-1．Source off にして，Nupro バルブを close する

2-2．リークチェック

・EA キーパッドの SP-F ボタンを押し，FUNCTION 右端の TEST を点滅させた状態で ENTER を押す。上下キーで LEAK に合わせて ENTER 。画面が切り替わってから START。
・しばらくするとリークチェックが始まり，秒数がカウントされる。
・90 秒で終了し，結果が表示される。問題がなければなら「LEAK CHECK PASSED」と表示される。

2-3．終了後

内部に He を溜めて，時間経過後との圧力差でリークの有無を確認しているので，リークチェックが終了したら，早めに SP-F ボタンを押してリークチェック画面を抜けること。

③ 水トラップの交換

水トラップは，EA の全面ドアを開けた内部にある，上下に赤いキャップの付いた管。

中に入っている白い過塩素酸マグネシウムは水を吸うと堅くなる。必要に応じて交換すること。

日本語版安定同位体比質量分析装置取扱説明書 p.37「12．反応管の内部構造および消耗品／ 12-2 H_2O トラップ，CO_2 トラップ」も参照。

3-1．トラップを取り出す

・上下の赤いキャップについているネジを外し，トラップを取り出す。

3-2．赤いキャップを外す

・キャップは O リング＋ねじ口。管の端っこにクォーツウールが入っているので注意。

3-3．過塩素酸マグネシウムを取り替える

・気体は水トラップの下から上へと流れていくので，下部の，水を吸って堅くなっている部分だけ取り替える。
・堅くなっている部分を取り出して，新しい過塩素酸マグネシウムを入れる。クォーツウールも新しいものを詰める。

3-4．赤いキャップを付ける

・管の周りに付着したクォーツウールをキムワイプなどできれいに拭いてから O リングを着けること（O リングが傷むため）。
・赤いキャップは手で締める材質はプラスチックであるため，締めすぎると割れるので注意すること。

3-5．水トラップを設置し直す

・過塩素酸マグネシウムを均等に使用するため，管は上下をひっくり返して取り付け直すと良い。
・ネジはあまり締めすぎないこと。リークチェックをしてみて，リークしているようだったらもう少し締める等，注意すること。

④ ロータリーポンプのオイル交換

4-1．各部名称

・オイルミストフィルター：ロータリーポンプ上部の四角い箱

・フォアライントラップ：ロータリーポンプ上部の円柱の箱。内部に粒状アルミナが入っているモレキュラーシーブ（オイルのトラップ）がある。

4-2．オイル及びフォアライントラップの粒状アルミナの交換

１年に１回ほど，オイル及びフォアライントラップの粒状アルミナの交換が必要である。

4-2-1. 電源 OFF

4-2-2. リークさせる

・フォアライントラップ上部の銀のネジを開けてリークさせ，またすぐに締めること。

4-2-3. 各種部品を交換する

・モレキュラーシーブを新品にすると，Low Vac. が下がるのに時間がかかるので注意。

（2）システムメンテナンスなど

① TCD のゼロ合わせ

初期設定で行なう。何らかの理由で変更された時は再設定すること。

1-1. EA タッチパット表示

・SET ボタンを押し，「STAT MET TIME LEVEL」を表示させる。ゼロ合わせをしていなければ，LEVEL が UNDER（マイナスの意）などと表示される。

1-2. LEVEL を点滅させた状態で ENTER ボタンを押す

・「ZERO SET LEVEL」が表示される。

1-3. SET を点滅させた状態で START ボタンを押す

・しばらくするとゼロあわせが始まる。終了したらピーピーと鳴る。LEVEL は 1000 前後の値が表示される。

1-4. SET でメニューからアウトする。

② Tune File について

・CO_2 と N_2 は，初期設定されていた Trap current(uA) が 200 のものの他に，それぞれ TC が 100，50 の Tune File を作成済み。量が多い時は TC100 のものを使用する。更に多い時は 50 を使用。

・IonVandage の MS File の Initial Tuning には，それぞれ TC100 の Tune File を設定してあるが，変更した場合はその時使用する Tune File を指定すること。

2-1. 変更方法

・サンプルリストの目的の MS File のセル上で右クリック→ Open を選択。

・Initial Tuning プルダウンから Tune File を選択。

③ **ファラデーカップマックス値**

以下の表のとおり。試料量に注意すること。

Major	2e-8A ＝ 20nA	抵抗：500M Ω
Minor1	2e-10A ＝ 0.2nA	抵抗：50G Ω
Minor2	1e-10A ＝ 0.1nA	抵抗：100G Ω

④ ゼロ値について

4-1. ビームが飛んできていない時のゼロ

・エレクトリックゼロ（コンティニュアスフロー）0.75‰±

4-2. ビームが飛んできている時の He ゼロ

・コレクターゼロ（デュアルインレット用）0.02‰±

エレクトリックゼロは外部精度だけで評価する。

4-3. IsoPrime Tune Page での調整

・IsoPrime Tune Page のメニュー Insturument ／ Zero で Beam Zeros を選択。Acquired Radios － Electonic Zero，Displayed Beams － No Zero か Electonic Zero → Run Electonic Zero を選択で 0 の位置を調整する。

・加速電圧が自動で 0 になり，0 調整がなされる。

⑤ ガス交換時の注意事項

5-1. ガス交換時の状態

以下の状態であることを確認してから，ガスを交換すること。

・nupro バルブ close

・EA Gas off

・温度が十分に下がっていること

（MET 5 に設定，500 度以下になれば問題ない）

5-2. 緊急時の場合

・SPF ボタン→ TEST を選択して ENTER → EV を選択して ENTER を押す。

VALVE ： 1 2 3 4
He INPUT ： 0 0 0 0

の表示がされる。手動でバルブを開閉できる。0 は CLOSE，1 は OPEN の意。

・0（CLOSE）を表示させた状態ですばやくガスボンベを交換し，GAS NONE にすると，温度が上がり，He が流れる。30 分くらいで温度は上がるが，その間に大気は押し流される。

・ただし，あくまでも緊急時なので，通常は行なわないこと。

⑥ Background Scan

通常は行うことはないが，装置の調子がおかしい時などに行う。

6-1. Ion Vantage のサンプルリスト MS File に background scan 用 Method をつくる。

（ただし 07/07/25 に作成済みなので，新たに作成する必要はない。以下は参考）

・サンプルリストのMS Fileのセル上で右クリック→Open。
・Method EditorウィンドウのメニューFile／Newを選択。
・Descriptionにbackground scanと入力し，Event scan/*scanとEnd of acquireで保存する。

6-2．Acquire／Run Method

・新規サンプルリストを作る。
・File nameは適当に付ける（日付＋bg scanなど）。
・MS Fileはbackgroundを選択。
・Acquire。

6-3．クロマトグラム

・クロマトグラムを確認する。
・IonVantageのタブからクロマトグラムを開き，メニューのFile／Openを選択，目的のProjectファイル→Dateフォルダ→目的のrawファイルを開く。

6-4．しくみ

・1～5An間を少しずつ変更しながら走らせるので，各カップに重量の軽い元素から順に入っていっているのが確認できる。
・クロマトグラムの横軸（1/10秒）と，それに対応するピークの意味は以下のとおり。

1200付近	2000付近	2250付近	2700付近	3000付近
H_2Oなど水関連のピーク	窒素(28)	酸素(32)	アルゴン(40)	二酸化炭素(44)

・拡大すると1マスごとに小さなピークがあるのが分かる。
・水～アルゴンまでの部分を見ることで，大気リークをチェックできる（リークがあれば溢れてしまう）

6-5．Background Scan終了後

・IsoPrime Tune Pageの「Cycle Magnet」をクリックする。
・Electric Zeroの値がMejor：2e-10，Minor1：2e-12，Minor2：1e-12くらいであることを確認。

6-6．バックグラウンドに異常が見える時

・IsoPrimeへ入っていくキャピラリーをシリコンのセプタムで封じ，その状態でバックグラウンドスキャンを行う。その結果異常がなければ，異常の原因がEAであると特定できる。（具体的な対処方法はジャスコインタナショナル株式会社へ）

⑦　ピークが見えないときの対処法

7-1．Cycle Magnetをする

・Tune PageのView／Source Parametersを選択，Source Parameterウィンドウを開く。左下のCycle Magnetボタンをクリック。

7-2．1.を行なっても見えない場合

・Source Parameterウィンドウの加速電圧（Accelerating Voltage）を，現在設定している値から1000ボルト程度の幅で動かす。

7-3．1.および2．を行なっても見えない場合

7-3-1．Accelerating Voltageを元の設定値に戻す。
・Tune PageのFile／Load Tuningから同じファイルを保存せずに開く。

7-3-2．バックグラウンドスキャン
・Tune PageのAquire／Run_MethodでDefine Acquisitionウィンドウを開く。
・Method FileはBackground.expを選択。Folder Nameには適当な名前（日付bg scanなど）を入力して，Acquireをクリック。バックグラウンドスキャンが開始される。

7-3-3．IonVantageウィンドウから適当にクロマトグラムを開く
・Display／MassもしくはMassアイコンからMass Chromatogramウィンドウを開く。
・Fileから2．で設定したファイル名を選択してOK。見たいChannelを選択してOK。

7-3-4．ピークが出ていることを確認。
・見えていないガス種のピークが規定位置で出ていることを確認。

7-3-5．マグネットカレント変更
・ピークが出たscan（クロマトグラムのX軸）の数値＋1000の値をSource ParameterウィンドウのMagnet Currentに入力してenter。
・Cycle Magnetボタンをクリック。
・更に加速電圧（AV）を微調整して，ピークを捉える。

7-3-6．ピークが表示されたら
・今設定したMagnet Currentをデフォルト設定（N_2の場合3000）に戻す。
・戻したとき，現在値よりもマイナス側に戻した場合は加速電圧（AV）を少し下げる。プラスに戻した場合は加速電圧を少し上げる。（例：Magnet Currentを3100からデフォルトの3000に戻したとすると，加速電圧（AV）は少し下げる）

9　同位体のキャリブレーション

値の分かっている標準試料を計測して，レファレンスガスの値を決定する。

キャリブレーションはstd. divで安定性を確認し，平均値でキャリブレーションをするのが，計算上ややこしくなるため，実際は，同じ試料を10個以上計測して，平均値に一番近い結果を持つデータを使ってキャリブレーションをする。

それぞれの標準試料は以下のとおりである。

$\delta^{13}C$	IAEA-C2　トラバーチン	-8.25‰	vs pbd
	IAEA-CH-6　サクロス	-10.4‰	vs vpbd
	IAEA-C3	-24.91‰	
	IAEA-CH7	-31.8‰	
$\delta^{15}N$	IAEA-N1	0.4‰	vs Air
	IAEA-N2	20.3‰	
$\delta^{34}S$	IAEA-S1	-0.3‰	vs CDT
	NBS127	20.3‰	
$\delta^{18}O$	NBS30	5.1‰	vs pdb

（1）トラバーチンの計測法（例）

例として，トラバーチンを使用したキャリブレーションの方法を挙げる。

トラバーチンはdiluterなしでもTC100のTune Fileを使用すれば4mgまで計測できる。

C：＼IonVantage Projects＼プロジェクト名.pro＼Data＼File name名のフォルダの中のexcelファイル（Results for CO2 by CF (uncalibrated)(Fn1).xls）に，計測結果が表示される。

Stable Isotope Analysis
Batch Results Sheet, CO2　　GV Instruments

Batch start: 25/9/07 11:45　Project: alann.PRO
Batch end: 25/9/07 11:47
Blank Subtracted: FALSE
Temp Correction: None
Calculated Using Standards: FALSE
EC Calculated Using Aux. Detector: FALSE

Analysis results

Sample Number	Name	Acquisition date	RT (Sec)	Height (nA)	Type	Weight (mg)	Sample Desciption	13C	18O	delta18O w.r.t SMOW
404	070925 suc 1.raw	25/9/07 10:44	316.1	8.73		0.15		23.18	25.90	57.56
405	070925 suc 2.raw	25/9/07 10:52	310.8	15.44		0.28		23.42	22.20	53.74
406	070925 suc 3.raw	25/9/07 11:01	317.0	4.24		0.06		22.35	25.36	57.01
407	070925 suc 4.raw	25/9/07 11:09	312.5	6.90		0.18		22.63	26.96	58.66
408	070925 suc 5.raw	25/9/07 11:17	311.7	12.20		0.25		22.21	24.62	56.24
409	070925 suc 6.raw	25/9/07 11:25	329.8	2.03		0.16		7.17	25.13	56.77

1-1．この場合，10回計測したトラバーチンのCO_2の値の平均値は＋23.88だった。

Name	Acquisition date	RT (Sec)	Height (nA)	Type	Weight (mg)	Sample Description	13C
DataFileName/s	AcquisitionDate/s	RetTimeSecs	MajorHeightnA	SampleType/s	SampleWeight/s	SampleDescription/s	DisplayDelta1
070910 tra 01.raw	11/9/07 11:33	122.6	3.35		1.31		24.30
070910 tra 02.raw	11/9/07 12:05	123.8	3.20		1.96		24.73
070910 tra 03.raw	11/9/07 12:15	125.1	2.16		1.29		24.76
070910 tra 04.raw	11/9/07 12:24	124.0	2.38		1.43		24.88
070910 tra 05.raw	11/9/07 12:34	122.3	2.02		0.00		24.92
070910 tra 07.raw	11/9/07 14:22	121.9	3.17		1.95		24.98
070910 tra 08.raw	11/9/07 14:32	123.3	2.78		1.60		24.98
070910 tra 09.raw	11/9/07 14:41	120.8	2.97		1.48		24.91
070910 tra 10.raw	11/9/07 14:51	123.9	2.16		1.30		24.96
070910 tra 11.raw	11/9/07 15:01	122.5	3.01		1.06		25.07
070901 tra 01.raw	1/9/07 15:15	119.0	0.89		1.05		24.68
070901 tra 02.raw	1/9/07 16:08	120.5	1.31		1.68		24.77
070901 tra 03.raw	1/9/07 16:18	120.5	1.26		1.39		24.73
070901 tra 04.raw	1/9/07 16:28	119.5	1.56		1.00		24.65
070901 tra 05.raw	1/9/07 16:39	119.4	1.64		2.04		24.87
070901 tra 06.raw	1/9/07 16:58	120.6	1.39		1.60		24.74

この値を元に，以下の手順で計算していき，レファレンスガス（C）の値を決定する。

δ true＝δ Sample＋δレファレンスガス＋（δ Sample×δレファレンスガス／1000）‥‥式1

（δ Sample×δレファレンスガス／1000）は小数点2桁以下になるので，式1は

δ true＝δ Sample＋δレファレンスガス‥‥式2

とほぼイコールである。よってこの場合，式2から

δレファレンスガス
　＝δ true(-8.25)－δ Sample(23.88)＝-32.13‥‥値A

が求められる。

1-2．値が出たら

・Inlet MethodウィンドウのData processingタブのEdit Species，もしくはIon Vantageウィンドウの左側Data processingタブのReference Libraryを選択。
・CO2 by CF(uncalibrated)を選択してeditする。
・Species Informationウィンドウのuncalibrated CO_2欄をedit。
・Reference gas valuesウィンドウのRatio1に計算結果の値A（この場合，-32.13）を入力し，OK→OK→OKを順にクリック。
・以上で，Ratio1が仮に-32.13を設定された。

1-3．計算を繰り返してRatio1を真値と同じ値にする

・もう一度同じサンプルリストを選択し，Data Processingだけにチェックを入れてスタート。再計算される。
・計算結果は先ほどと同じ場所のResults for CO2 by CF (uncalibrated)(Fn1).xls。
・古いファイルは，名称がResults for CO2 by CF (uncalibrated)(Fn1)000.xlsになっている。以降，最新のファイルはナンバーなし，一番古いファイルは000，次が001，002……というように番号が増えていく。
・計算結果ファイルを見ると，レファレンスのRatio 13Cに先ほどの値A(-32.13)が入力されていて，試料のδ 13も再計算されている。この例では-8.99。
・計算結果(-8.99)≠トラバーチンの真値(-8.25)であり，その差は-0.74。

（計算結果の方が，真値よりも 0.74 小さい）
・最初に Ratio1 に入力した値 A(-32.13) − (-0.74) = -31.39 を Ratio1 に入力し直す。
・再計算
・結果は -8.23 で，差は 0.02。-31.39 − 0.02 = -31.41 を Ratio1 に入力し直す。
・再計算
・結果は -8.25 ＝真値

1-4．最終チェック
・最初に平均を取るために計測した 10 試料全てについてもう一度再計算してチェックする。

1-5．注意事項
・diluter つきの場合と diluter なしの場合は別に設定する。dil のつまみは触らないこと。
・CO_2 の場合，^{17}O の補正（クレイグ補正）をした後で計算が必要。これには CO_2 の δ 46（^{18}O）も必要になるが，δ 46 は試料の燃焼用になるので，求めることは出来ない。であるので，ここで求められているのは，仮に ^{18}O を 0 とした場合の δ^{13}C である。
・複数の標準試料でレファレンスの値を求める。ただし，どうしてもズレは生じるので，キャリブレーションした範囲内で未知試料の測定をすること。

（2）計測結果
以上の方法でレファレンスガスのキャリブレーションを行なった後，実際に未知試料を測定する。
以下は，材試料と材試料から作成したベンゼンの δ^{13}C の測定結果例である。この値を使用して，放射性炭素年代の同位体補正を行う。

	Sample Number	Name	Acquisition date	Height (nA)	Weight (mg)	13C
三宅西木片	504	071003 wood01.raw	3/10/07 13:10	1.60	0.26	-28.16
	505	071003 wood02.raw	3/10/07 13:10	6.04	1.06	-27.73
	506	071003 wood03.raw	3/10/07 13:27	6.31	1.09	-27.82
	507	071003 wood04.raw	3/10/07 13:36	7.86	1.36	-28.01
三宅西ベンゼン	592	071005 ben 15.raw	5/10/07 17:22	6.25	0.20	-26.46
	593	071005 ben 16.raw	5/10/07 17:37	11.93	0.20	-26.39
	594	071005 ben 17.raw	5/10/07 18:00	7.09	0.20	-26.24
	595	071005 ben 18.raw	5/10/07 18:12	6.81	0.20	-26.13
KU022 木片	468	071002 wood01.raw	2/10/07 13:06	7.64	1.36	-27.42
	470	071002 wood02.raw	2/10/07 13:27	6.07	1.07	-27.45
	471	071002 wood03.raw	2/10/07 13:37	9.22	1.60	-27.47
	472	071002 wood04.raw	2/10/07 13:45	10.55	1.91	-27.53
KU022 ベンゼン	508	071003 ben 01.raw	3/10/07 13:50	5.29	0.20	-26.63
	500	071003 ben 02.raw	3/10/07 14:00	5.76	0.20	-26.88
	511	071003 ben 04.raw	3/10/07 14:34	11.24	0.25	-26.66
KU024 木片	578	071005 wood02.raw	5/10/07 14:42	6.13	0.99	-29.60
	579	071005 wood03.raw	5/10/07 14:50	7.52	0.21	-29.65
	580	071005 wood04.raw	5/10/07 14:59	7.12	1.14	-29.33
	581	071005 wood05.raw	5/10/07 15:08	5.95	1.03	-29.53
KU024 ベンゼン	612	071005 ben 26.raw	5/10/07 20:48	10.68	0.20	-29.37
	613	071005 ben 29.raw	5/10/07 21:00	15.20	0.20	-29.58
	614	071005 ben 30.raw	5/10/07 21:10	12.12	0.20	-29.69
	615	071005 ben 31.raw	5/10/07 21:26	12.71	0.20	-29.39

10　小結

以上の方法で，当センター設置の安定同位対比質量分析装置によって安定同位対比（δ^{13}C，δ^{15}N）を計測することが可能である。還元管と燃焼管の中身を適したものに入れ替え，同様にキャリブレーションを行なうことで δ^{34}S や δ H/D も計測できる。

安定同位対比の測定そのものは，年代測定のための作業量全体に対しては小さな部分であるが，信頼できるデータを得るためには非常に重要なプロセスである。精密機器を使用する研究の多くがそうであるように，基礎データを取り安定した測定を行なうためには非常に多くの時間と労力を必要としたため，本稿は未だ基礎部分にとどまっているが，この成果をもとに，より多くの有益なデータを得たい。

図版 1

保存処理前資料 1

保存処理後資料 1

図版 3

保存処理前資料 2

保存処理後資料 2

図版 5

保存処理前資料 3

保存処理後資料 3

図版 7

保存処理前資料 4

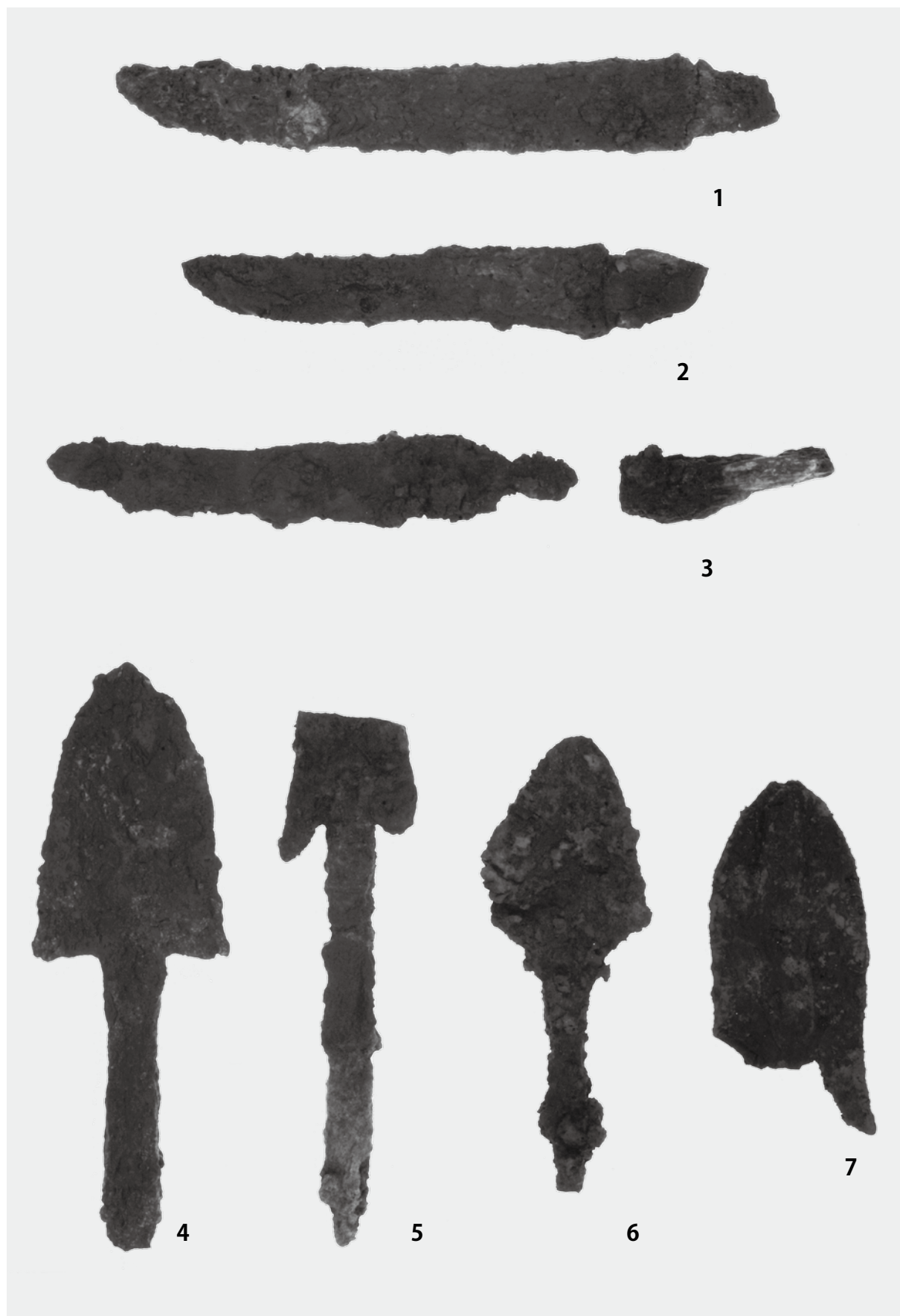
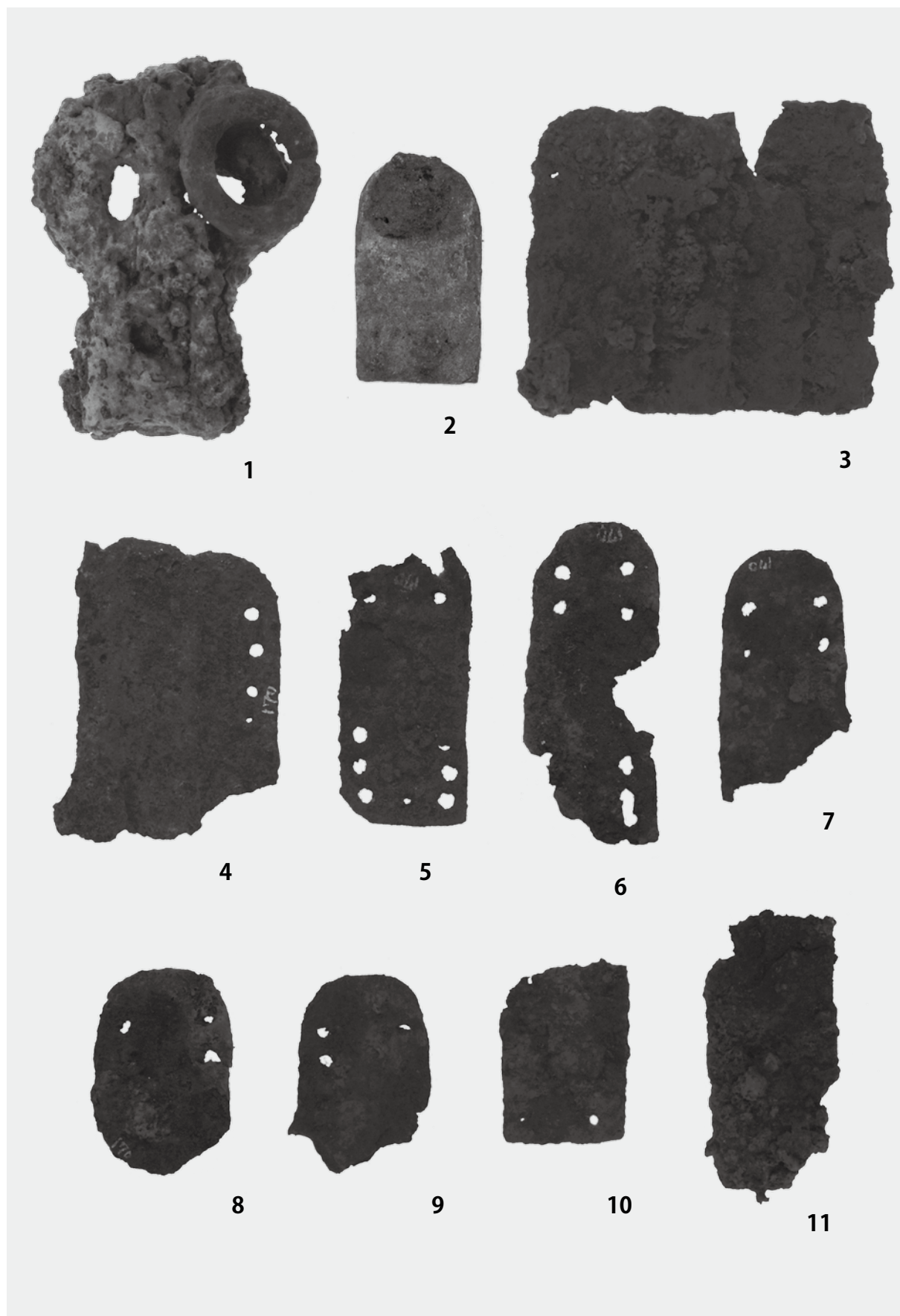
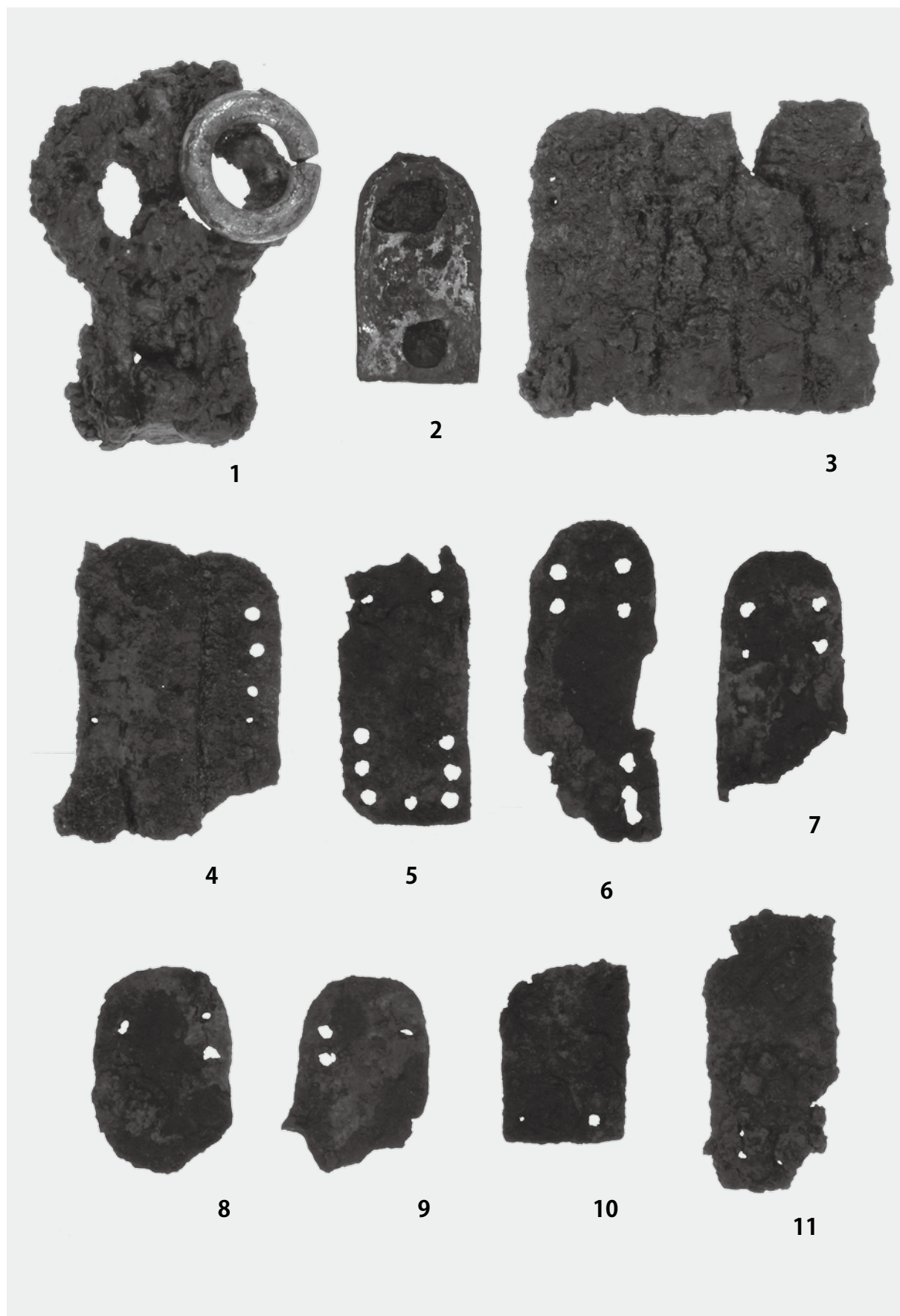
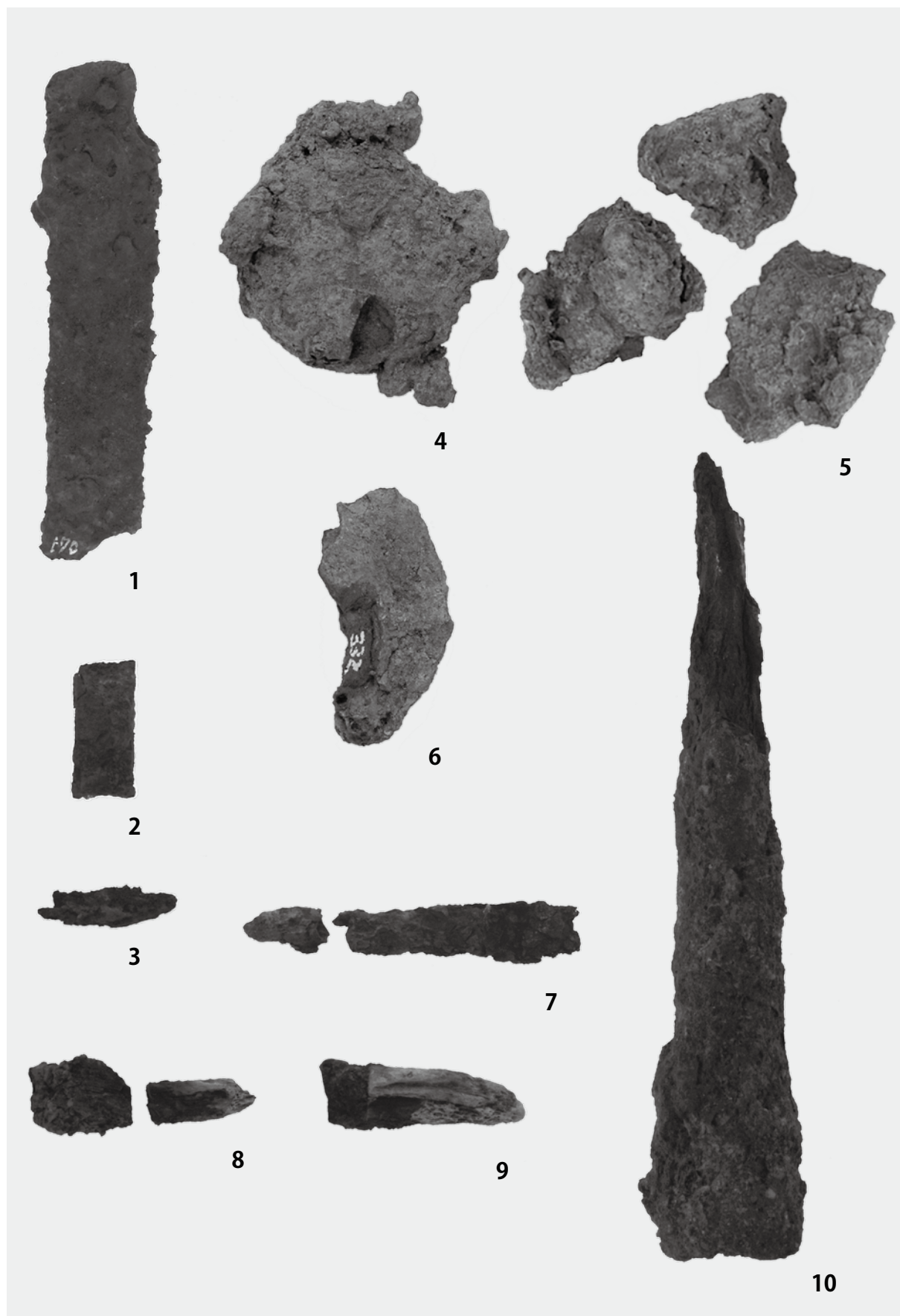
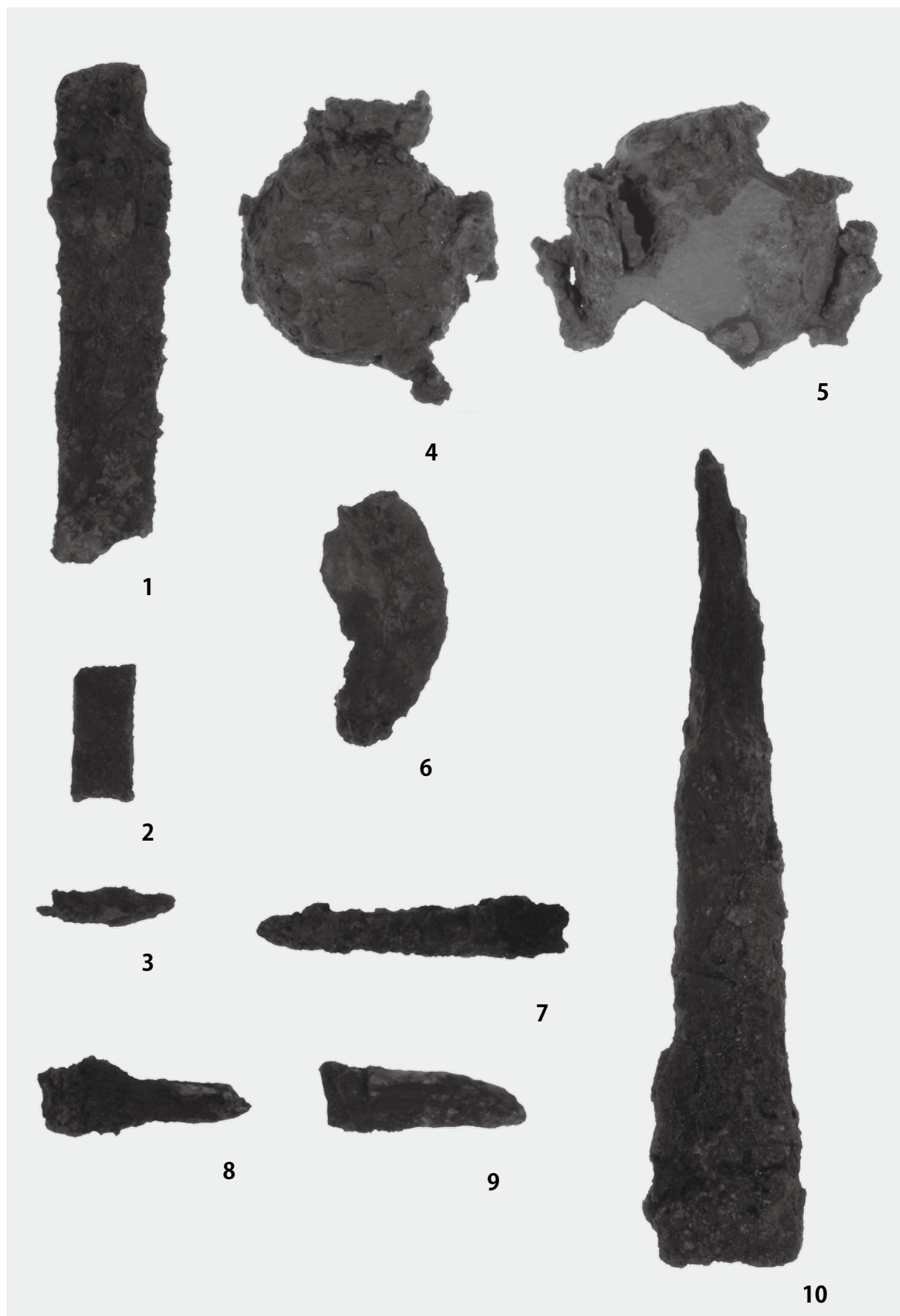
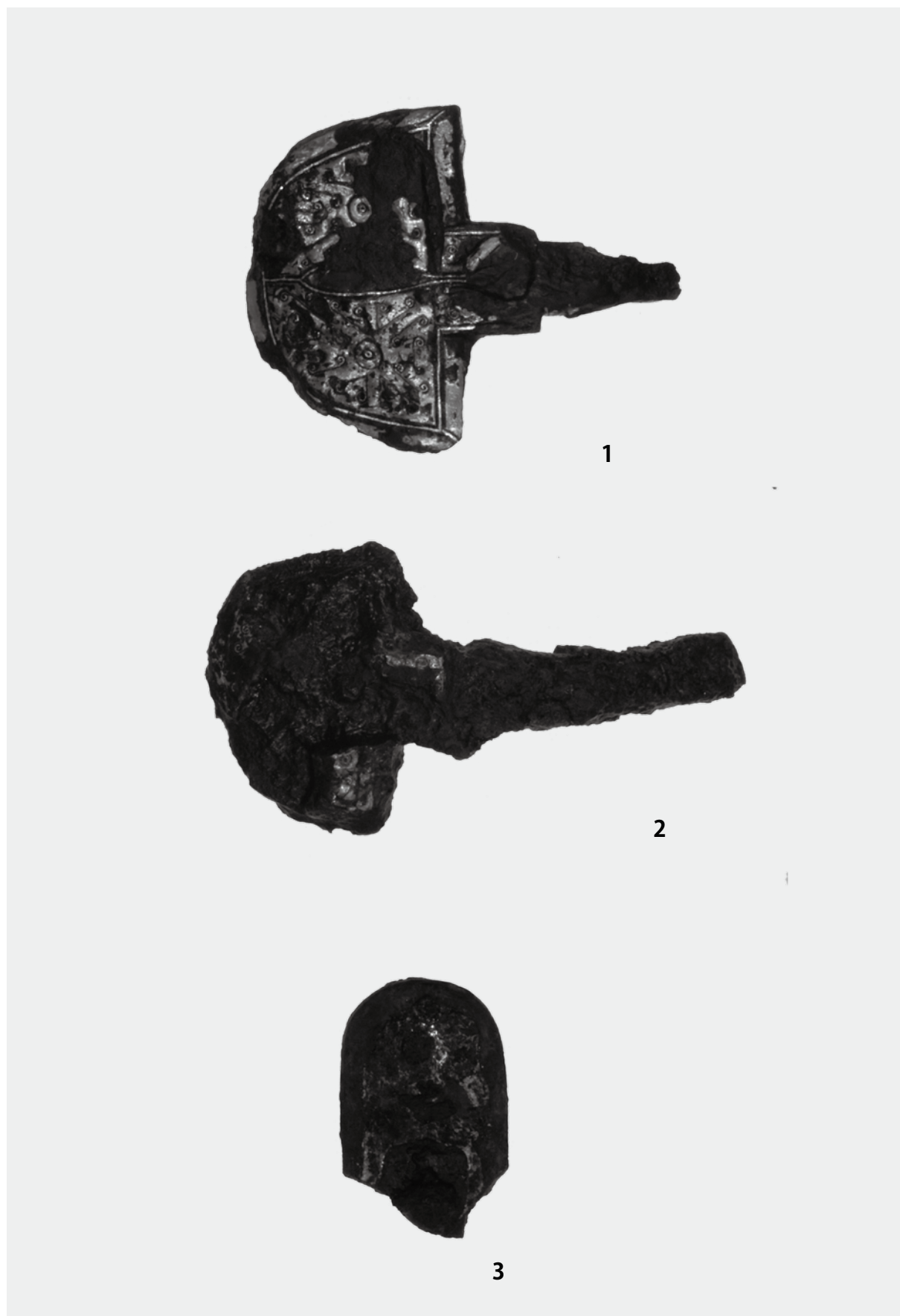
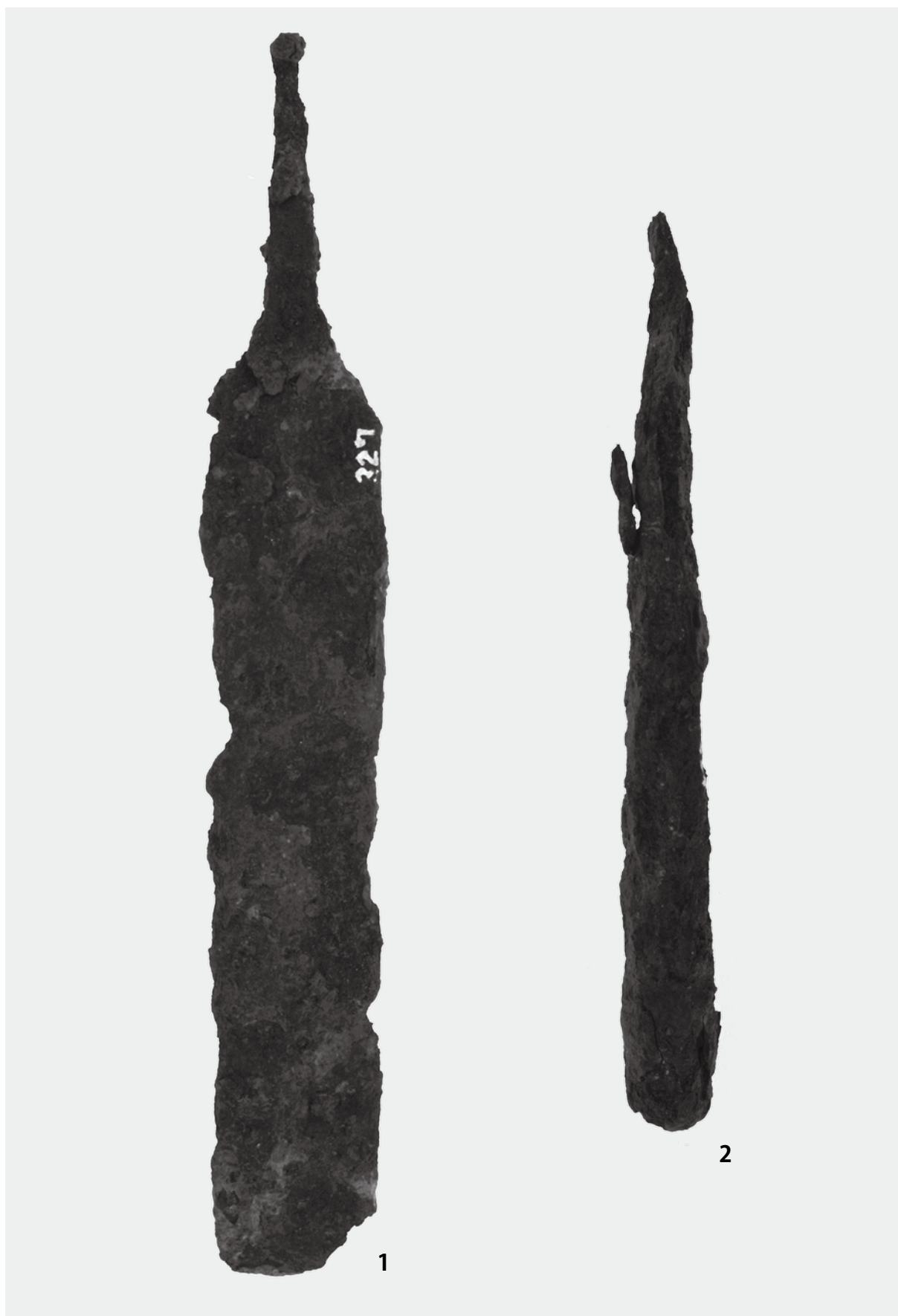
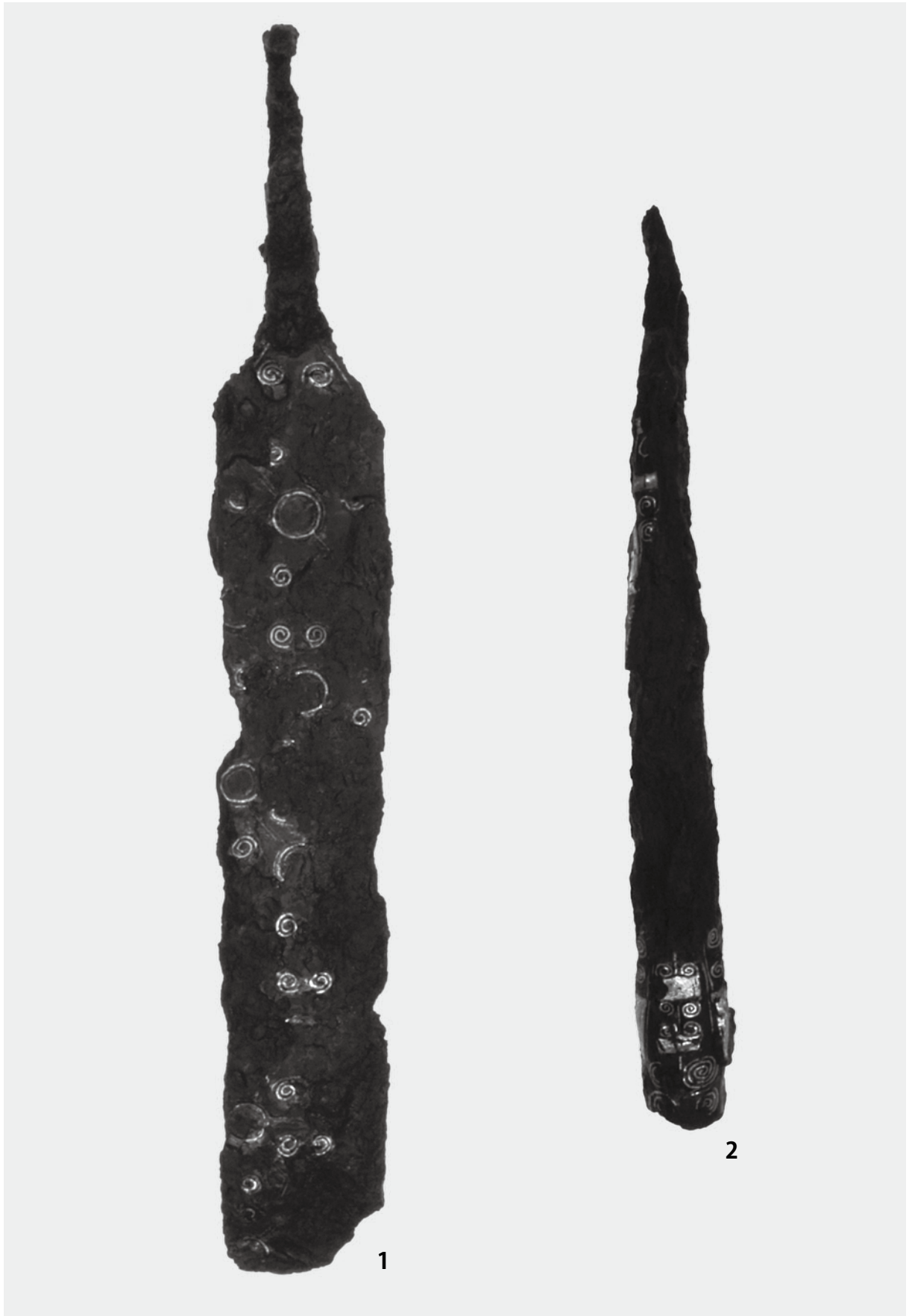
保存処理後資料 4

図版 9

保存処理前資料 5

保存処理後資料 5

保存処理前資料 6

保存処理後資料 6

文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業
オープン・リサーチ・センター整備事業（平成 17 年度～ 21 年度）
なにわ・大阪文化遺産の総合人文学的研究

なにわ・大阪文化遺産学叢書 12

金属製品の保存処理－本山コレクションを対象に－
考古遺跡の分析学的研究

発行日　2009 年 3 月 31 日
編　集　米田文孝・千葉太朗・影山陽子
発行所　関西大学なにわ・大阪文化遺産学研究センター
〒 564 － 8680　大阪府吹田市山手町 3 － 3 － 35
関西大学博物館内
なにわ・大阪文化遺産学研究センター
印　刷　株式会社 NPC コーポレーション
〒 530 － 0043　大阪市北区天満 1 － 9 － 19